Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

W. Biltz-Clausthal, B. Brauner-Prag, H. Le Chatelier-Paris, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, W. Crookes-London, C. Engler-Karlsruhe, Franz Fischer-Berlin, F. A. Gooch-New Haven, Conn., Ph. A. Guye-Genf, F. Haber-Charlottenburg, W. Hempel-Dresden, E. Heyn-Charlottenburg, K. A. Hofmann-Charlottenburg, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Genf, N. S. Kurnakow-St. Petersburg, F. W. Küster-Charlottenburg, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, W. Muthmann-München, F. Mylius-Charlottenburg, W. Nernst-Berlin, Th. W. Richards-Cambridge, Mass., H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, O. Ruff-Danzig, K. Seubert-Hannover, T. E. Thorpe-London, R. F. Weinland-Tübingen, L. Wöhler-Darmstadt, R. Zsigmondy-Göttingen und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann in Göttingen und **Richard Lorenz** in Frankfurt a. M.

Vierundachtzigster Band.

Mit 94 Figuren im Text und 8 Tafeln.

Leipzig und Hamburg.

Verlag von Leopold Voss.

1914.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 18. November 1913.

Seite

H. Hanemann, Beitrag zur Kenntnis übereutektischer Eisenkohlenstofflegierungen. Mit 5 Figuren im Text und 4 Tafeln. (28. Juli 1913.) 1

W. A. Irbekow, Aluminiumbromid als Lösungsmittel in der Kryoskopie. (16. Juni 1913.) 24

Paul Niggli, Einige vorläufige hydrothermale Synthesen. Mit 7 Figuren im Text. (11. August 1913.). 31

A. Stoffel, Über die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Eisen. Mit 5 Figuren im Text. (6. September 1913.) 56

E. Ebler und W. Bender, Über die „fraktionierte Adsorption" und „fraktionierte Desadsorption" von Radium-Bariumsalzen an kolloidalem Mangansuperoxydhydrat. Mit 1 Figur im Text. (29. August 1913.) 77

O. Hauser und H. Herzfeld, Zirkonhypophosphit, ein lichtempfindliches Zirkonsalz. (5. Juli 1913.) 92

Kshitibhusan Bhaduri, Die Zersetzung von Nitroprussiden durch einige Reagenzien. (27. September 1913.) 95

Ernst Beckmann und E. Grünthal, Zur Kenntnis der Legierung von Selen und Jod. (15. September 1913.) 97

Ernst Beckmann und O. Faust, Zur Frage der Existenz von Selen-Jodverbindungen. Mit 1 Figur im Text. (15. September 1913.) . . 103

K. Bhaduri, Die Einwirkung von Chlorperoxyd auf Alkohol. (6. Oktober 1913.) 113

F. Raschig, Über Stickstoffhexoxyd und Isostickstofftetroxyd. (1. September 1913.). 115

Werner Mecklenburg, Zur Isomerie der Zinnsäuren. Dritte Mitteilung. (19. September 1913.) 121

Heft 2.

Ausgegeben am 5. Dezember 1913.

J. D'Ans und W. Frey, Untersuchungen über die Bildung von Persäuren aus organischen Säuren und Hydroperoxyd. Mit 2 Figuren im Text. (17. September 1913.) 145

G. Rothaug, Über die Bestimmung des Chroms als Chromoxyd. Mit 1 Figur im Text. (4. Oktober 1913.) 165

G. Grube, Über das Verhalten alkalischer Ferricyankaliumlösungen. Mit 2 Figuren im Text. (4. Oktober 1913.) 190

265059

Seite

D. Strömholm, Ferrocyanide und Quecksilbercyanid. (6. Oktober 1913.) 208

A. Rosenheim, W. Weinberg und J. Pinsker, Über Molybdänsäurephosphite, -hypophosphite und -subphosphate. (20. Oktober 1913.) . . 217

N. Dhar, Die Veränderlichkeit und Unbeständigkeit von Kobaltamminen. (12. September 1913.) 224

Ph. E. Browning und H. D. Minnig, Notiz über die Darstellung von Tellursäure und eine Reaktion auf gebundene tellurige Säure. (30. September 1913.) 227

Paul Niggli, Gleichgewichtserscheinungen zwischen Alkalicarbonaten und Kieselsäure. Mit 14 Figuren im Text. (6. Oktober 1913.) . . . 229

Heft 3.

Ausgegeben am 19. Dezember 1913.

Jahresbericht des Internationalen Komitees der Atomgewichte 1914. (1. Dezember 1913.) 273

B. P. Richardson, Elektroanalytische Studien. Mit 2 Figuren im Text. (25. Oktober 1913.) 277

S. B. Kuzirian, Die Einwirkung von schmelzendem Natriumparawolframat auf die Salze der Halogenwasserstoff- und Halogensauerstoffsäuren. (30. September 1913.) 319

R. Vogel, Über die Legierungen des Cers mit Silicium und Wismut. Mit 2 Figuren im Text und 2 Tafeln. (18. Juni 1913.) 323

R. F. Weinland und Fr. Ensgraber, Über Salze von Phosphato-, Sulfato- und Perchlorato-ferrisäuren. (28. Oktober 1913.) 340

R F. Weinland und Fr. Ensgraber, Über Perchlorate des Aluminiums, Chroms und Magnesiums. (28. Oktober 1913.) 368

Fr. Friedrichs, Über kritische Erscheinungen in binären Systemen. Mit 11 Figuren im Text. (4. November 1913.) 373

Heft 4.

Ausgegeben am 3. Februar 1914.

Vera Schumoff Deleano, Über Schmelzversuche an Kalk- und Magnesiasilikaten. Mit 8 Figuren im Text und 2 Tafeln. (25. Oktober 1913.) 401

Register für die Bände 82—84.
Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 84.

Beitrag zur Kenntnis übereutektischer Eisenkohlenstofflegierungen.

Von

H. Hanemann.

Mit 5 Figuren im Text und 4 Tafeln.

Bisherige Untersuchungen.

Moissan[1] machte bekanntlich die ersten Versuche mit hochgekohlten Eisenkohlenstofflegierungen. Er berichtet: „Weiches Eisen von guter Qualität wurde in einem Tiegel aus Zuckerkohle 10 Minuten lang der Einwirkung eines Lichtbogens von 2000 Amp. und 60 Volt ausgesetzt. Das Eisen löst unter diesen Umständen ziemlich bedeutende Mengen Kohlenstoff auf und verliert seinen Glanz und wird zähe. Zu unserem Erstaunen konnte man bei dieser hohen Temperatur den Tiegel herumdrehen, ohne daß Metall herausfloß. Läßt man die Masse unter Luftabschluß abkühlen, so findet man auf dem Boden des Tiegels einen schönen Regulus bedeckt mit schönen Graphitkristallen, die mehrere Millimeter Durchmesser erreichen können. An der Oberfläche des Metalles findet man einige Stücke, die nur mehr sehr wenig Eisen enthalten und aus einer Anhäufung von Graphitkristallen bestehen.“ An anderer Stelle sagt Moissan:[2] „Bei einer dem Schmelzpunkt des Titans naheliegenden Temperatur ist der Inhalt des Tiegels so zähe geworden, daß man ihn umdrehen kann. Sobald die Temperatur sinkt, wird das Metall nach einigen Augenblicken allerdings wieder so dünnflüssig wie Wasser. Die Masse erstarrt zu einem Eisenklumpen, der dicht mit Graphit bedeckt ist“ .... „Man findet dann nur sehr wenig gebundenen Kohlenstoff, ungefähr 1 %, dagegen zahlreiche Graphitkristalle.“

Nach den Moissanschen Untersuchungen sind nacheinander die Experimentaluntersuchungen von Anton,[3] Hanemann,[4] Ruff[5] und

---

[1] [2] Moissan, „Der elektrische Ofen“ übersetzt von Zettel, Berlin 1897.

[3] Anton, Dissertation, Berlin 1905.

[4] Hanemann, *Stahl u. Eisen*, März 1911, 333.

[5] Ruff und Goecke, *Metallurgie*, Juli 1911, 417.

Goecke und v. Wittorf[6] erschienen, und eine theoretische Untersuchung von Smith,[7] und im Anschluß hieran eine Diskussion[8] zwischen Ruff und Smith. In einer großen Zahl anderer Arbeiten, z. B. von Bauer, Benedicks, Goerens, Gutowski, Heyn, Howe, Weiss u. a. werden hochgekohlte Eisenkohlenstofflegierungen erwähnt, ohne aber den Gegenstand der Untersuchung zu bilden.

Anton[3] erhitzte das Karbid Fe_3C, welches er durch Behandeln des Eisens mit verdünnten Säuren isoliert hatte, auf 1330°. Dabei zersetzte es sich in eine Schmelze und Graphit. Die Schmelze enthielt 3.7 % C. (Da aber nach den Antonschen Versuchsbedingungen eine Oxydation der Schmelze nicht ausgeschlossen war, muß man annehmen, daß die Schmelze ursprünglich etwas mehr, etwa 4 % C, dem Punkte *B* in Fig. 1 entsprechend, enthalten hat.) Auf Grund dieses Versuches ist unbegründeterweise die Angabe in die Literatur übergegangen, daß der Schmelzpunkt des Karbids Fe_3C bei 1330° liege, während Anton in der Tat nur diejenige Temperatur angibt, bei der sich freies Karbid unter Graphitabscheidung momentan zersetzt.

Hanemann[4] wies darauf hin, daß die einzige heute gangbare Methode zur Bestimmung des Gleichgewichtes zwischen Eisen und Kohle in flüssigen Eisenkohlenstofflegierungen darin bestehe, daß man Eisen in inniger Berührung mit Kohle und geschützt vor Oxydation auf die Versuchstemperatur genügend lange erhitzt, abschreckt und den Kohlenstoffgehalt analytisch feststellt. Nach diesem Verfahren erhitzte er Versuchsschmelzen in einem Kohletiegel innerhalb eines Kohlewiderstandsofens auf Temperaturen bis 1900°, schreckte die Schmelzen in einer Metallkokille ab und bestimmte analytisch den Kohlenstoffgehalt. Es ergab sich als Sättigungslinie eine steil ansteigende Kurve, die etwas über 1900° die Konzentration des Karbids Fe_3C erreichte. Die Abschreckprodukte waren meistens graphithaltig. Es gelang jedoch bei einigen Schmelzen, graphitfreie Reguli zu erhalten, die also lediglich gebundenen Kohlenstoff enthielten. Bei der metallographischen Untersuchung dieser Schmelzen zeigte es sich, daß sie aus Ledeburit und sogen. primärem Zementit bestanden. Hanemann gibt das Zustandsdiagramm Fig. 1.

Ruff und Goecke[5] beschritten ohne Berücksichtigung der Hane-

---

[6] v. Wittorf, *Z. anorg. Chem.* **79** (1912), 1.

[7] Smith, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **1912**, 362.

[8] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **1912**, 1081; **1913**, 133. 761.

MANNschen Arbeit* einen ähnlichen Weg. Sie erhitzten ihre Proben in einem elektrisch geheizten Ofen in einem Kohletiegel und schreckten

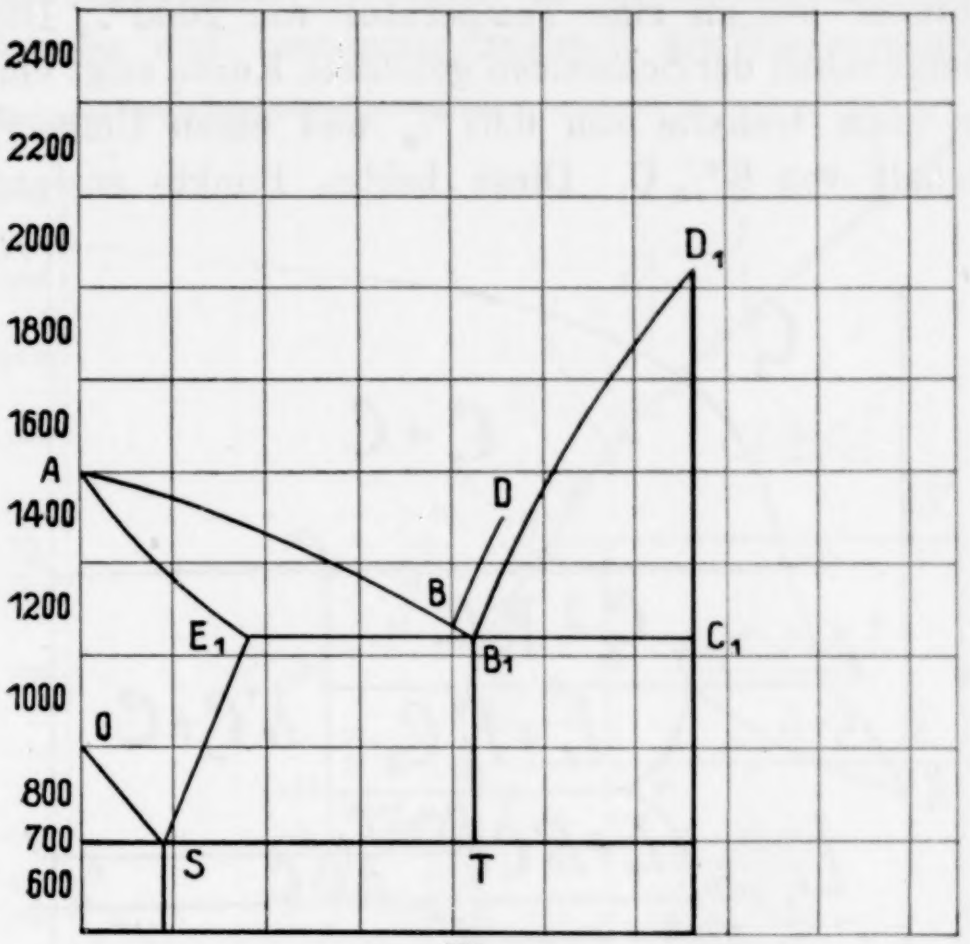


Fig. 1.

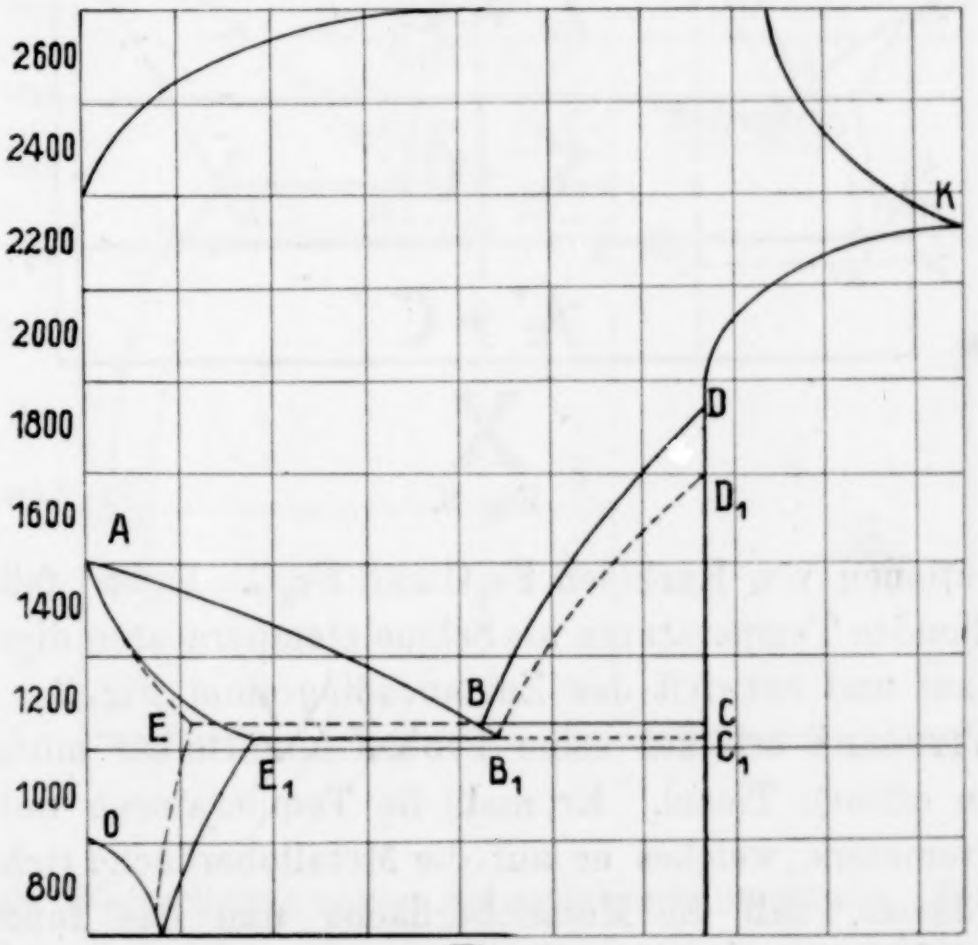


Fig. 2.

* Ihre Angabe „Die Löslichkeit des Kohlenstoffes in Eisen ist zurzeit nur für 1135° und von da herunter bis auf etwa 800° bekannt" ist nicht zutreffend, da ich die Löslichkeiten zwischen 1135 und 1900° bereits gegeben hatte.

sie zugleich mit dem Versuchstiegel nach bestimmter Zeitdauer in Wasser ab. Die Erhitzung geschah im Vakuum. Ihre Versuche reichen hinauf bis an eine Temperatur von 2600°. Die aus den Kohlenstoffgehalten der Schmelzen gebildete Kurve zeigt einen Knickpunkt bei dem Gehalte von 6.67 % und einen Umkehrpunkt bei einem Gehalt von 8 % C. Diese beiden Punkte entsprechen den

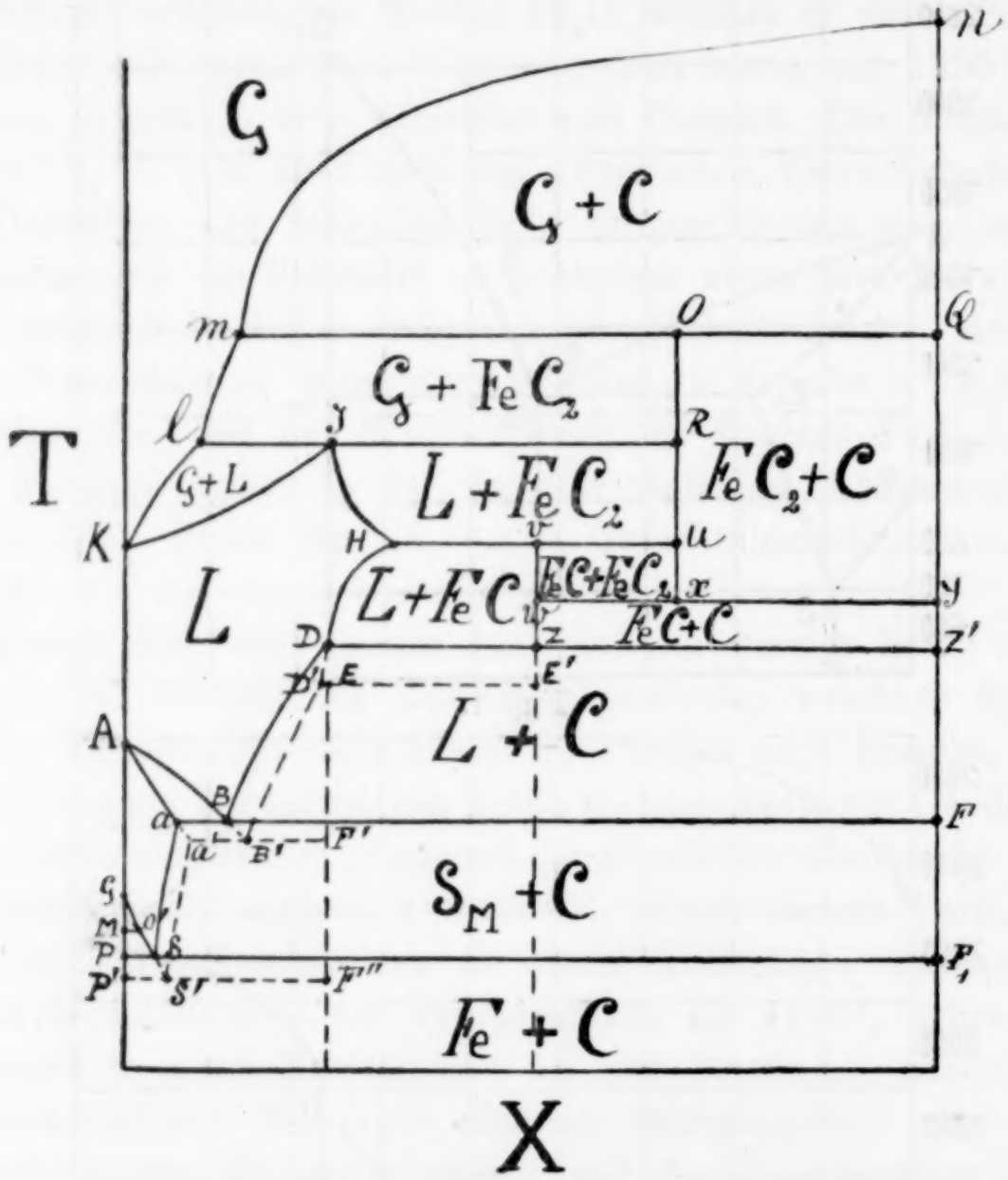


Fig. 3.

Konzentrationen von Karbiden Fe_3C und Fe_2C. RUFF[9] faßt deshalb die betreffenden Temperaturen als Schmelztemperaturen dieser beiden Karbide auf und entwirft das Zustandsdiagramm Fig. 2.

v. WITTORF[4] erhitzte seine Proben unmittelbar mittels Lichtbogens im offenen Tiegel. Er maß die Temperaturen mittels optischen Pyrometers, welches er auf die Metalloberfläche richtete. Abgesehen davon, daß die Metalloberfläche und das Innere seiner Schmelze nicht die gleiche Temperatur gehabt haben dürften, ist die optische Messung nicht fehlerfrei, da die Oberfläche von der

[9] RUFF, *Metallurgie* **1911**, 456.

weißglühenden Kohle bestrahlt war. WITTORF beobachtete die Erscheinungen an der Metalloberfläche, und sobald er hier eine Kristallisation beobachtete, schöpfte er mit einem Kohlelöffel eine Abschreckprobe und bestimmte zugleich die Temperatur. Die so

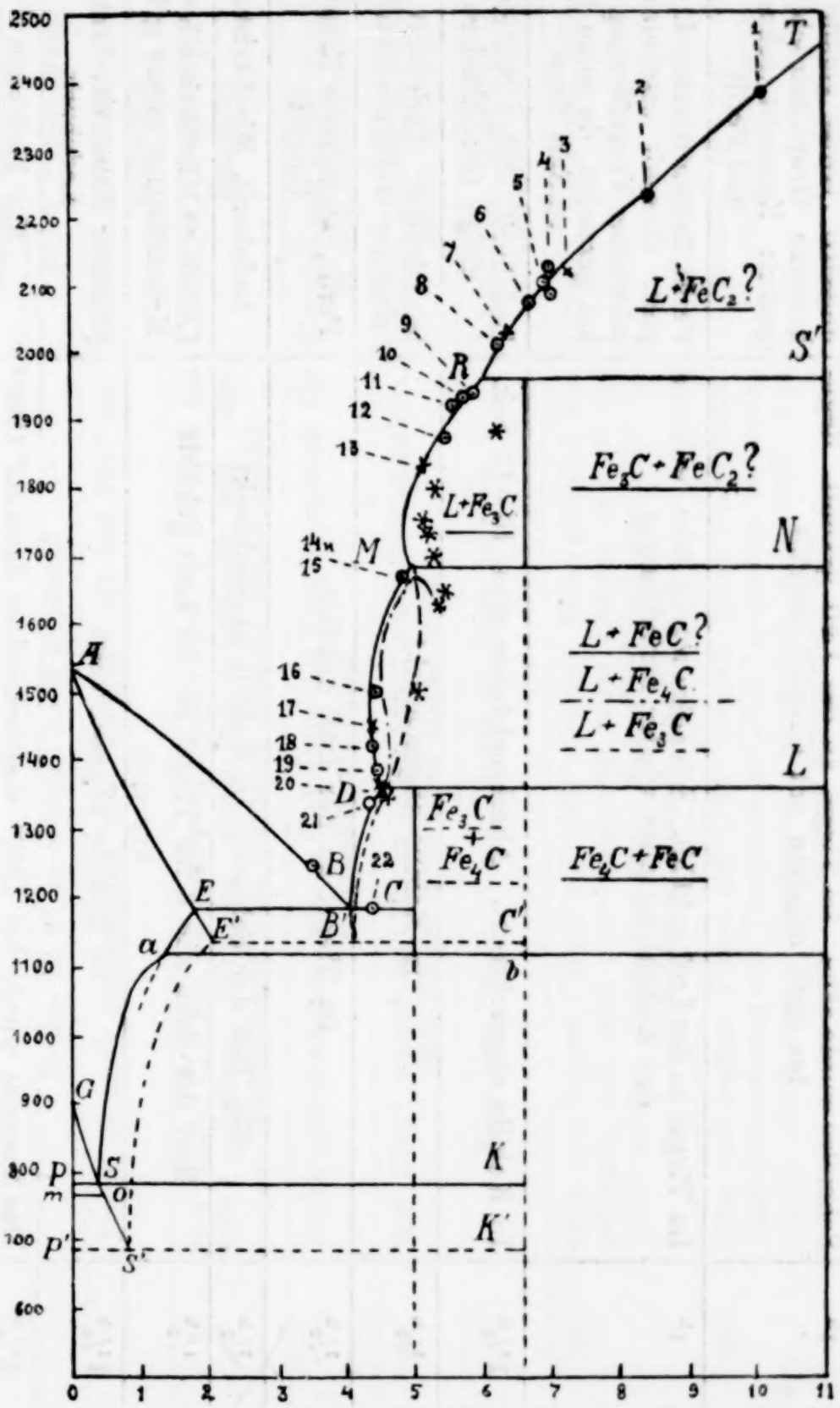


Fig. 4.

gefundenen Werte liegen seiner Schmelzkurve zugrunde. Aus Gefügebeobachtungen in abgeschreckten und langsam abgekühlten Proben und aus dem Verhalten der Schmelze in der hohen Temperatur schloß er auf Gleichgewichtsgebiete verschiedener Karbide. Nach

Tabelle 1.

Nr.	Höchste Erhitzungstemp.	Schmelzdauer	Versuchsbedingungen und Beobachtungen	Gefüge	C %
1	1700	1 h	Schmelze wurde zähe. Im Tiegel an der Luft gekühlt. Regulus nach erkalten mit Graphit umhüllt	ungeätzt. Große gerade und krumme Graphiteinschlüsse, geätzt: Zementit (sekundär) und Perlit	n. best.
2	1700	1 h	Im Tiegel an der Luft gekühlt. Schmelze wurde zähe, während der Abkühlung aber wieder dünnflüssiger	Perlit, Zementit (sekund.) Graphit. Graphit erscheint bei schwacher Vergrößerung dunkel gerandet, da seine Mitte vertieft liegt	n. best.
3	1500	1½ h	In Kokille abgeschreckt. Abschreckdauer etwa 10—15 Sek.	Ledeburit, einige Dentrite u. einige Graphitadern	n. best.
4	1400	½ h	In Kokille abgeschreckt	feinkörniger Ledeburit als einziger Gefügebestandteil	n. best.
5	1400	½ h	Im Tiegel an der Luft gekühlt	Perlit, sekundärer Zementit, Graphit	n. best.
6	1200	½ h	Ein Teil der Schmelze in Kokille abgeschreckt	Ledeburit, Mischkristalle	n. best.
7	1200	½ h	Rest der Schmelze 6 im Tiegel an der Luft gekühlt	Ledeburit, Mischkristalle wie 6 Kristallisation etwas gröber	n. best.
8	1400	1½ h	In Kokille abgeschreckt	primärer Zementit, Graphit, Ledeburit	n. best.
9	1300	2¼ h	Das Material wurde bei 1300° eingeschmolzen dann auf 1200° abgekühlt und hier 2 h gehalten. In Kokille abgeschreckt	Nur Ledeburit	n. best.
10	1250	¾ h	Probe 9 nochmals umgeschmolzen dann in Kokille abgeschreckt	Ledeburit und primärer Zementit	n. best.
11	2200	1¼ h	Während 1 h bis 2100° erhitzt, dann 15′ zwischen 2100° und 2200° gehalten, in Kokille abgeschreckt. Schmelze wurde	Ledeburit, Graphit, primärer	n. best.

11	2200	$1^1/_4{}^h$	Während 1^h bis 2100° erhitzt, dann 15′ zwischen 2100° und 2200° gehalten, in Kokille abgeschreckt. Schmelze wurde zwischen 1700° und 1800° zähe	Ledeburit, Graphit, primärer Zementit	n. best.
12	2500	1^h	Während $^3/_4{}^h$ eingeschmolzen und bis 2100° erhitzt, dann auf 2500° erhitzt. Schmelze zäh, nicht gießbar. Mit Tiegel und Rührer abgeschreckt	Ledeburit, Graphit, Dendrite. Nach Anlassen auf 225° waren in den Dendriten Martensitnadeln dunkel geätzt	18.53 %
13			Probe 12 6^h in flüssige Luft gebracht	keine Veränderung	n. best.
14			Probe 13 nach Behandlung mit flüssiger Luft auf 225° angelassen	zahlreich feine weitere Martensitnadeln	n. best.
15	2300	1^h	30 g Eisen $^3/_4$ g Mn geschmolzen, erhitzt und $^3/_4{}^h$ bei 2100 bis 2300° gehalten. Schmelze wurde fast vollständig fest. Der am Rührer hafte Teil wurde in Wasser abgeschreckt	Ledeburit, Graphit, primärer Zementit	n. best.
16	—	—	Probe gewöhnlichen grauen Gußeisens als Vergleichsstück für die Graphitausbildung	Graphit sah genau so aus wie in den Schmelzproben	n. best.
17	1850	40′	Auf 1800° erhitzt und 20′ zwischen 1800° und 1850° gehalten. Mit Tiegel in Wasser abgeschreckt.	Graphit, Ledeburit, wenig primärer Zementit	n. best.
18	2300	1^h	Rest von Probe 15 mit Tiegel im Ofen erkaltet	Ledeburit, Graphit, Perlit, sekundärer Zementit	n. best.
19	2400	35′	Ofen mit leerem Tiegel auf 1900° erhitzt. Eisen glühend eingebracht und nach dem Schmelzen unter Rühren schnell auf 2300° erhitzt. Schmelze wurde fest, allmählich bis 2400° erhitzt und in Wasser abgeschreckt	Graphit, Ledeburit, Dendrite	n. best.
20	2350	40′	Ofen mit leerem Tiegel auf 2400° erhitzt. Eisen eingebracht. Nach Schmelzung war Temperat. auf 2350° gesunken. Schmelze wurde rasch fest. Temperatur allmählich gesunken. Von 2250° in Wasser abgeschreckt	Ledeburit, Graphit, wenig primärer Zementit	n. best.
21	2200	40′	Ofen mit leerem Tiegel auf 2200° erhitzt. Eisen geschmolzen. Temp. sank durch Schmelzung auf 2100° zwischen 2100° u. 2200° gehalten. In Wasser abgeschreckt, nicht gerührt	Ledeburit, Graphit, wenig Zementit	13.22 %
22	2450	15′	Leeren Ofen auf 2500° vorgewärmt. Eingeschmolzen und zwischen 2300° und 2500° gehalten, Temperatur sank einige Minuten wegen Stromversagens auf 1900°, nicht gerührt. Mit Tiegel in Wasser abgeschreckt.	Ledeburit, Graphit	13.88 %

v. Wittorf finden sich eine ganze Reihe verschiedener Phasen, wie sie aus seinem Diagramm Fig. 4 hervorgehen.

Smith[7] gelangte unter Kenntnisnahme der Ruffschen und v. Wittorfschen Versuche aus theoretischen Gründen zur Aufstellung des Diagrammes Fig. 3 und bespricht, wie sich die Form des Diagrammes bei Änderung der Versuchsergebnisse ändern könnte.

Heyn[10] betrachtet die von mir angegebene Schmelzlinie als Sättigungslinie für Graphit.

Man erkennt, daß die Meinungen über die hochgekohlten Eisenkohlenstofflegierungen auseinandergehen. Bei dieser Sachlage scheint es angebracht, die bisherigen experimentellen Ergebnisse zu prüfen. Dies soll im folgenden geschehen. Zugleich wird eine Anzahl weiterer Versuche mitgeteilt, die zur Aufklärung einiger Punkte erforderlich waren.

Ausführung der Schmelzversuche.

Elektrolyteisen wurde mit Zuckerkohle zementiert, dann in einem mit Tonerde ausgekleideten Tiegel mit überschüssiger Zuckerkohle eingeschmolzen und in eine flache Kokille ausgegossen. Das so erzeugte Eisen war weiß, hatte dem Gefüge nach etwa 4 % Kohlenstoff und diente als Ausgangsmaterial für die übrigen Schmelzversuche. Deren Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Für die Schmelzen wurden ein Halbrohrofen[4] und ein Tammannscher Kurzschlußofen benutzt. In diesen Öfen wurde das gekohlte Elektrolyteisen zusammen mit einem Überschuß von Zuckerkohle in Kohletiegeln auf die Versuchstemperatur erhitzt. Die Temperatur wurde mit einem optischen Pyrometer nach Holborn-Kurlbaum gemessen. Angewandt wurden je nach dem Zweck der Versuche 6—30 g. Die Schmelzen wurden mit Ausnahme der Schmelzen Nr. 21 und 22 wiederholt mit einem Kohlestäbchen gerührt. Um eine Abkühlung durch diesen Kohlestab zu vermeiden, wurde der Rührer dauernd in der Schmelze belassen. Alle weiteren Angaben sind der folgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

Die Lage der Schmelzlinie zwischen 1130 und ca. 2000°.

Der Ausgangspunkt der Schmelzlinie bei 1130° und einem Kohlenstoffgehalt von 4.2 % wird von Benedicks[11] und Wüst[12] mit-

[10] Heyn, Intern. Verb. f. Materialprüf. d. Techn., New York 1912; vgl. *Stahl u. Eisen* **1913**, 292.

[11] Benedicks, *Metallurgie* **1906**, 474.

[12] Wüst, *Metallurgie* **1909**, 528.

geteilt. Über die Fortsetzung bis zu 1900° liegen nunmehr die drei Arbeiten von HANEMANN,[4] RUFF[9] und v. WITTORF[6] vor. In Fig. 5 sind die Analysenergebnisse und angenommenen Schmelzlinien aus den drei Arbeiten zusammengestellt. Die Werte von RUFF und von v. WITTORF zeigen jede für sich einen stetigen Verlauf, dagegen stimmen die Linien untereinander nicht überein. Dies weist darauf

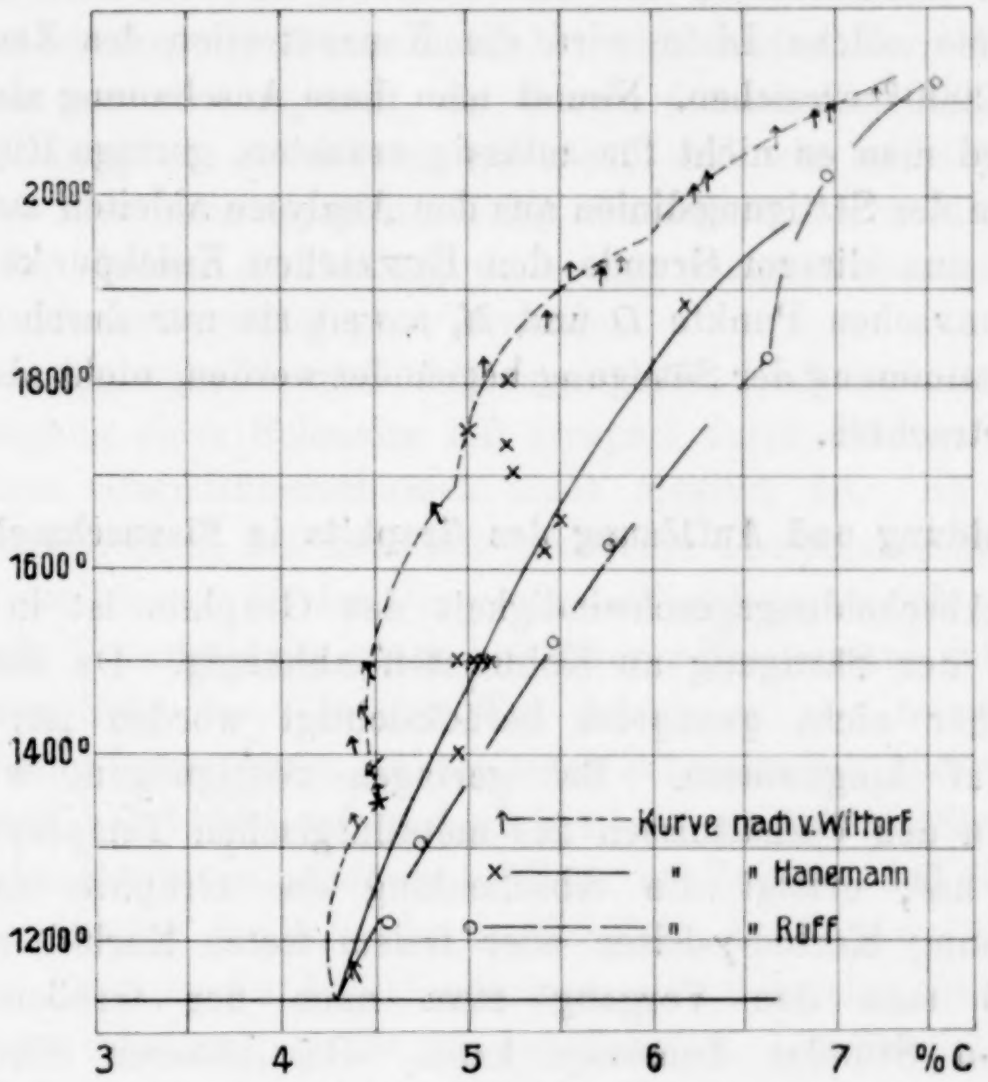


Fig. 5.

hin, daß die beiden Forscher bei ihren Versuchen stets genau die gleichen Versuchsbedingungen eingehalten haben, andererseits aber auch, daß ihren Kurven nicht absolute Bedeutung zukommt. Meine Werte liegen zwischen den beiden Linien und fallen teilweise mit den Ergebnissen von RUFF und teilweise mit denen von v. WITTORF zusammen. Die Versuchsbedingungen bei meinen Schmelzen waren nicht immer die gleichen, indem bald mehr oder weniger gerührt wurde und auch verschiedene Schmelzmengen angewandt wurden. Daß RUFF im Vakuum gearbeitet hat, wird auch nicht ganz ohne Einfluß sein. Vorläufig wird man daher am richtigsten die Gesamtheit der gefundenen Sättigungswerte gemeinsam betrachten. Dabei ergibt sich, daß die Punkte bis zu einer Temperatur von etwa 1300°

ziemlich nahe beieinander liegen; bei höherer Temperatur gehen sie teilweise etwas auseinander, und man wird natürlicherweise daraus schließen, daß die Bestimmung der Schmelzlinie mittels chemischer Untersuchung der Sättigung nach Abschreckung, wie ja auch ohne weiteres zu erwarten, um so weniger genau wird, je höher die Temperatur ist. Dies führt dazu, als wahrscheinliche Sättigungslinie eine Linie anzunehmen, die etwa die Mitte aller Versuchswerte bildet. Eine solche Linie wird die Konzentration des Zementites bei etwa 2000° erreichen. Nimmt man diese Anschauung als richtig an, so wird man es nicht für zulässig erachten, geringe Richtungsänderungen der Sättigungslinien aus den Analysen ableiten zu wollen, und wird aus diesem Grunde den Ruffschen Knickpunkt *D* und die Wittorfschen Punkte *D* und *M*, soweit sie nur durch die chemische Bestimmung der Sättigung begründet werden, nicht als sichergestellt betrachten.

Abscheidung und Auflösung des Graphits in Eisenschmelzen.

Die Abscheidungsgeschwindigkeit des Graphits ist in hohem Maße von der Sättigung an Kohlenstoff abhängig. Da diese Tatsache bisher nicht genügend berücksichtigt worden ist, so sei hier darauf hingewiesen. Bei geringen Sättigungen, wie man sie etwa in den Verhältnissen des metallurgischen Temperprozesses vorliegen hat, erfolgt die Abscheidung des Graphits (aus der festen Lösung Karbid-γ-Eisen oder freiem festen Karbid) so langsam, daß man den Vorgang etwa nach der Größenordnung von halben Stunden bemessen kann. Bei höheren Sättigungen zwischen dem Punkte *E* und *B* des Diagrammes, also etwa bei den Sättigungen, wie sie im technischen Gießereibetriebe vorliegen, spielt sich die Graphitausscheidung (in der Hauptsache unmittelbar nach der Erstarrung[13] in Minuten ab. In Schmelzen rechts vom Punkte *B*, sobald man sich also im Bereiche des im flüssigen hocherhitzten Zustande an Graphit gesättigten Roheisens befindet, beansprucht die Graphitkristallisation nur Sekunden oder Bruchteile von Sekunden. Und zwar wird sie um so rascher erfolgen, je höher der Kohlenstoffgehalt ist. Hier tritt der Graphit jedenfalls nicht als Umwandlungsprodukt einer festen Phase auf, sondern kristallisiert unmittelbar aus der flüssigen Lösung.[4] Wenn man z. B. Eisen, welches bei etwa 1400° und mehr mit Kohle gesättigt ist, aus dem flüssigen

[13] Heyn und Bauer, *Stahl u. Eisen* **1907**, 1565.

Zustande in Wasser abschreckt, so bekommt man stets Metallkügelchen, welche von Graphit durchsetzt sind. Es gelingt niemals, in übersättigten flüssigen Schmelzen durch Abschrecken in Wasser die Graphitbildung zu verhindern. Ein gutes Beispiel für die Geschwindigkeit solcher Graphitkristallisation gibt Fig. 1, Taf. I. Die in einer Kokille abgeschreckte Probe hat zwei ihrer Größenordnung nach verschiedene Wandstärken; während der Hauptteil der Probe eine Wandstärke von 3 mm hat, hat eine kleine Fortsetzung eine Dicke von nur etwa $^1/_2$ mm. In diesem dünnen Teil der Probe ist die Abkühlung am schnellsten gewesen, und wir beobachten, daß die Probe hier ohne Graphitbildung erstarrt ist. Der dickere Teil der Probe, dessen Abkühlung auch nur wenige Sekunden gewährt hatte, ist dennoch völlig grau geworden.

Dementsprechend muß man annehmen, daß andererseits eine Übersättigung einer Schmelze mit Graphit durch Rühren in Gegenwart eines Graphitüberschusses nicht möglich ist. Es wird also nicht möglich sein, bei konstant gehaltener Temperatur die Konzentration einer Linie $B_1 D_1$ des Diagrammes Fig. 1 zu erreichen, sondern nur durch Unterkühlung einer bei höherer Temperatur mit Graphit gesättigten Schmelze. In der Tat gelang es mir niemals durch noch so lang fortgesetztes Rühren einer Schmelze mit überschüssigem Kohlenstoff bei 1150° reinen Ledeburit zu erreichen. Stets zeigten sich wenige Reste von primärem γ-Eisen, ein Zeichen, daß die Gesamtzusammensetzung der Schmelze in der Nähe des Punktes B geblieben war. Bei Erhitzen auf 1250° gelang es, eine Schmelze ohne primäres γ-Eisen zu erhalten (vgl. Nr. 10 der Tabelle). Die Schmelze enthielt dann übrigens bereits etwas primären Zementit.

Ausscheidung des primären Zementits.

V. Wittorfs Diagramm enthält die Angabe, daß Zementit zwischen 1900 und 1700° stabil sei. Er folgert dies daraus, daß

1. aus einer Schmelze von 6.2 % Gesamtkohlenstoffgehalt bei Temperaturen von 1900°, 1830° und 1670° feste Partikelchen abschöpfbar waren, die 6.59; 6.55 und 8.07 bis 7 % Kohlenstoff enthielten, während die ihnen anhaftende Mutterlauge 5.1—4.83 % Kohlenstoff enthielt;

2. daß der in einem Kohletiegel zuerst erstarrte Rand einer Schmelze von ursprünglich 6.38 % Kohlenstoffgehalt 6.73 % Kohlenstoffgehalt enthielt;

3. daß ich bei meinen Abschreckversuchen von 1900° primären Zementit erhalten hatte;

4. daß sich die bei 1700° beginnende Rückverflüssigung der Schmelzen erklären läßt, wenn man annimmt, daß sich der oberhalb 1700° stabile Zementit bei Abkühlung unter 1700° zersetzt.

Aus meinem Versuche Nr. 10 (vgl. Tabelle) ergibt sich, daß man in Schmelzen, die bei 1250° während $1^1/_2$ Stunden in Berührung mit überflüssiger Kohle gerührt worden waren, bei schroffer Abschreckung primären Zementit und Ledeburit erhalten kann.

Ich habe bereits früher gezeigt, daß man primären Zementit durch Abschrecken von Temperaturen bis 1900° erhält, und aus Versuch 21 erkennt man, daß Zementit auch bei Abschreckung von 2200° erhalten werden kann. Wenn nun Zementit in einem Temperaturbereich zwischen 1700 und 1900° stabil ist, so ist nicht einzusehen, warum er sich bei der Abschreckung aus diesem Bereiche zersetzen sollte. Man müßte also bei Abschreckung aus solchen Temperaturen zweierlei Arten Zementit vorfinden: solchen, der bereits vor der Abschreckung vorhanden gewesen, und solchen, welcher sich während des Abschreckens gebildet hat.

Wenn Zementit während der Abschreckung kristallisiert, so wird seine Kristallisation an der Oberfläche der Probe beginnen, da hier die Abkühlung am ehesten eintritt. Es wurde deshalb eine von 1800° abgeschreckte Probe an der Oberfläche abgeschliffen und photographiert (vgl. Fig. 2, Taf. I). Darauf wurde weiter abgeschliffen und wieder photographiert (vgl. Fig. 3, Taf. I) und so fort (vgl. Fig. 4—10, Taf. I und II), entsprechend der von Oknof* angegebenen Methode. Die gemeinsame Betrachtung dieser an der gleichen Stelle der Probe hergestellten Photographien und Gefügebilder vermittelt eine räumliche Anschauung des inneren Aufbaues der Probe. Man erkennt, daß die Kristallisation des Zementits von Mittelpunkten auf dem Rande der Probe ausgeht und sich hierauf sternförmig in die Mitte hinein fortpflanzt. Dadurch ist nachgewiesen, daß dieser Zementit während der Abkühlung kristallisiert ist. Die Betrachtung einer Anzahl von Schliffen zeigte nun immer eine gleichartige Kristallisation des Zementits im gesamten Querschnitt der Probe. Andeutungen, daß Zementitkristalle verschiedener Entstehungsart vorhanden seien, wurden nicht beobachtet.

Wenn Zementit zwischen 1700 und 1900° bei Atmosphärendruck stabil wäre, so müßte bei Erhitzen von Eisen mit überschüssiger Kohle auf ca. 1800° nach einiger Zeit die ganze Probe aus Zementit

* *Metallurgie* **1911**, 138.

bestehen, und dies müßte man in Abschreckprodukten erkennen können, selbst wenn während der Abschreckung eine starke Zerseztung eingetreten sein sollte. Tatsächlich war das bisher nicht der Fall.

Diese Beobachtungen und Überlegungen machen es also wahrscheinlich, daß die Kristallisation des Zementits erst während der Abschreckung vor sich gegangen ist.

Zu der unter 1. genannten v. WITTORFschen Beobachtung ist einerseits zu sagen, daß eine mechanische Trennung von Kristallen aus einer hochgesättigten metallischen Lösung deshalb nicht tunlich ist, weil stets Mutterlauge eingeschlossen wird. Im vorliegenden Falle kommt die Schwierigkeit hinzu, daß sich die abgeschöpften Zementkristalle während der Abkühlung von selbst zersetzen würden, so daß also unter diesen besonderen Verhältnissen eine Trennung von Kristallen und Mutterlauge unmöglich scheint, weil sich während der Abkühlung weitere Mutterlauge aus den Kristallen selbst bildet.

Daß anderseits die zuerst erstarrten Teile einer Schmelze von 6.2 % Gesamtkohlenstoff etwas kohlenstoffreicher sind als die Mutterlauge, ist nicht auffallend, da stets mit der Möglichkeit der Graphitbildung zu rechnen ist, insbesondere bei Abkühlung auf tiefere Temperatur.

Ebenso ist der unter 2. genannte Punkt kein Nachweis für Vorhandensein des Zementits in höheren Temperaturen. Wenn man eine Schmelze von 6.38 % Kohlenstoff im Kohletiegel zum Schmelzen bringt und dann den Rand erstarren läßt, so wird dieser Rand infolge Kohlenstoffaufnahme aus dem Tiegel leicht etwas kohlenstoffreicher sein als ursprünglich.

Nach alledem ist also vorerst als sichergestellt nur zu betrachten, daß man den unter dem Namen der primären Zementitnadeln bekannten Gefügebestandteil durch schroffes Abschrecken flüssigen Eisens, das einen Kohlenstoffgehalt von über 4.2 % hat, erhalten kann.

Ich mache jedoch ausdrücklich im Anschluß und in teilweiser Richtigstellung meiner ersten Veröffentlichung über diesen Punkt die Einschränkung, daß

1. bisher ein analytischer Nachweis fehlt, daß der unter dem Namen des primären Zementits bekannte Gefügebestandteil den Kohlenstoffgehalt des Karbids Fe_3C hat,

2. daß das Auftreten dieses Bestandteiles in Abschreckproben noch keinen Schluß auf die Lage etwaiger stabiler oder metastabiler Gleichgewichtsgebiete im Zustandsdiagramme erlaubt,

3. daß der Druck für die Stabilität des Zementits eine Rolle

spielen wird, da die Graphitbildung mit Volumvermehrung vor sich geht.

Im folgenden werden wir sehen, daß sich das Zähewerden und die Rückverflüssigung der Schmelzen auch ohne die Annahme eines Stabilitätsgebietes für den Zementit erklären lassen.

Das Zähewerden und die Rückverflüssigung der Eisen-Kohlenstoffschmelzen.

Moissan[1] beobachtete, daß Eisen, wenn man es in Berührung mit einem Überschuß von Kohle auf die Temperatur des Titanschmelzpunktes erhitzt, zähflüssig wird. Dies Zähewerden wurde von v. Wittorf[6] bestätigt. Auch ich beobachtete regelmäßig dieses Zähewerden der Schmelzen, sobald sie über 1700° erhitzt waren (vgl. Tabelle 1). Wenn man in Temperaturen oberhalb 1700° zu rühren anfing, so teilte sich die Schmelze alsbald in zwei Hälften: der eine Teil ballte sich um den Rührer zusammen, während der andere am Tiegel klebte. Der Rührer konnte mit der anhaftenden Schmelze herausgenommen werden, ohne daß die Schmelze abfiel. Nach Abkühlung in Wasser oder an der Luft zeigte es sich, daß die Probe durch und durch mit Graphit durchsetzt war. Dieser Vorgang wurde zu wiederholten Malen regelmäßig beobachtet, so daß ich den Eindruck hatte, daß sich in jenen hohen Temperaturen eine Emulsion von Graphit und Schmelze bilde. Zur weiteren Untersuchung dieser Frage wurden die Gesamtkohlenstoffgehalte einiger solcher Schmelzkuchen bestimmt. Dabei ergaben sich folgende Werte:

Probe 12 (vgl. Tabelle 1) abgeschreckt von 2500°: 18.53 % C.

Es entstand der Verdacht, daß etwa durch das Rühren Kohle auf mechanischem Wege mit der zähflüssigen Schmelze emulgiert sein könne.

Probe 21 (vgl. Tabelle 1) ohne Rühren von 2200° abgeschreckt: 13.22 % C.

Probe 22 (vgl. Tabelle 1) ohne Rühren von 2450° abgeschreckt: 13.88 % C.

Eine Verflüssigung der zähgewordenen Schmelzen durch weiteres Erhitzen wurde niemals beobachtet, obwohl Schmelzen mit und ohne Rühren bis auf 2500° gebracht und hier längere Zeit gehalten wurden. Dies scheint mir gegen die v. Wittorfsche Annahme zu sprechen, daß das Zähwerden von ausgeschiedenen Zementitkristallen herrühre. Denn, da die Schmelzlinie die Konzentration des Zementits

schon bei etwa 2000° schneidet, so wird dessen Schmelzpunkt bei 2500° bereits überschritten sein. Die Zähflüssigkeit müßte aber naturgemäß bei Überschreitung des Zementitschmelzpunktes merkbar verringert werden. Meines Erachtens ergibt sich eine Erklärung für das Zähwerden, wenn man annimmt, daß Graphit nicht nur in Temperaturen bis 1100°, sondern auch in den Temperaturen bis 2500° stabiler als Zementit oder ein anderes Karbid ist. In diesem Falle wird als Bodenkörper Graphit vorhanden sein; nichtsdestoweniger können aber in der Schmelze eine beträchtliche Menge Zementitmoleküle oder von Molekülen anderer Karbide in Lösung sein. Bei 1130° sind, wenn man allen in Lösung befindlichen Kohlenstoff auf Fe_3C umrechnet, 63 % Zementit im Eisen gelöst. Wenn man bei 1700° 5.5 % gelösten Kohlenstoff annimmt, wie dies nach den bisherigen Bestimmungen etwa der Fall sein dürfte, so würde dies 82.5 % Zementit entsprechen. Nun ist es eine allgemeine Erscheinung, daß große Mengen gelöster Salze eine Schmelze dickflüssig machen. Es wäre also möglich, daß eine Schmelze, die ca. 80 % Zementit in Lösung hält, so zähflüssig würde, daß sich suspendierter Graphit aus ihr nicht mehr abzuscheiden vermöchte. Ist dies der Fall, so muß sich in Eisenkohlenstoffschmelzen in Temperaturen von etwa 1700° aufwärts stets eine unflüssige zähe Graphitemulsion bilden. Infolge geringer, unvermeidlicher Temperaturschwankungen wird sich an einigen Stellen aus den Tiegeln Graphit in der Schmelze auflösen und an den kälteren Stellen (also bei der üblichen Ofenheizung in der Mitte der Schmelzen) wieder ausscheiden.

Wenn solche Graphitemulsionen wieder auf tiefere Temperaturen abkühlen, so wird durch weiteres Auskristallisieren von Graphit der Gehalt der Lösung an gelöstem Kohlenstoff geringer werden. Da die Graphitkristallisation bei diesen hohen Kohlenstoffgehalten und Temperaturen recht prompt erfolgt und in dem suspendierten Graphit reichlich Kristallisationsreize vorhanden sind, so kann diese Graphitkristallisation aus der Lösung bei der Abkühlung nicht ausbleiben. Dadurch wird natürlich auch zugleich deren Viskosität geringer, obgleich die Menge des suspendierten Graphits vermehrt wird. Es wird ein Punkt kommen, an dem die Viskosität so gering wird, daß sich der suspendierte Graphit abzuscheiden vermag oder, wo er wenigstens mit der Schmelze als Brei beweglich wird. Dadurch tritt dann die beobachtete „Rückverflüssigung“ ein.

Es ist denkbar, daß die Viskosität der Schmelze in bedeutend

höheren Temperaturen ebenfalls abnimmt, z. B. weil man den Schmelzpunkt des Zementits überschritten hat. In diesem Falle könnte sich der gelöste Graphit wieder aus der Schmelze abscheiden, und man müßte auch bei Temperatursteigerung eine Abnahme des Gesamtkohlenstoffgehaltes finden. Dies würde mit den Beobachtungen Ruffs übereinstimmen, der 8 Analysen von Schmelzen mitteilt, die oberhalb 2200° geringere Kohlenstoffgehalte hatten als die unterhalb 2200° gewonnenen. Ich habe jedoch eine Rückverflüssigung bei Erhitzung niemals beobachtet, auch habe ich, wie aus den oben mitgeteilten Analysen hervorgeht (vgl. Probe 21 und 22 der Tabelle 1), mit steigenden Temperaturen auch höheren Kohlenstoffgehalt gefunden. Ich nehme nach meinen Versuchen an, daß man bei einer Temperatur von ca. 2000° je nach der Schmelzdauer entsprechend dem oben beschriebenen Vorgang der Graphitemulgierung beliebige Mengen von Kohlenstoff in der Schmelze erhalten kann. Diese Möglichkeit lassen auch Ruffs Versuche offen.

Vielleicht findet sich eine Erklärung der für höhere Temperaturen abweichenden Beobachtungen darin, daß Ruff im Vakuum gearbeitet hat. Im Vakuum muß eine mit Volumvermehrung verbundene Graphitbildung aus Karbiden leichter eintreten. Daher könnte die Viskosität der Schmelzen dort eher verringert und Graphitabscheidung herbeigeführt werden. Jedenfalls sind hier noch weitere Versuche erforderlich. Die bisherigen Mitteilungen erlauben nicht, die Lage der Schmelzlinie oberhalb ca. 2000° anzudeuten.

v. Wittorfs Karbid Fe_4C.

Bereits gelegentlich meiner ersten Arbeit hatte ich in einigen hochgekohlten Proben kleine Dendrite bemerkt, diese aber für Austenit gehalten und deshalb nicht besonders erwähnt. v. Wittorf hat in seinen hochgekohlten Schmelzen wiederholt, und zwar vorzugsweise in unmittelbarer Nähe von Graphit, Dendrite beobachtet. Er spricht diese als ein neues Karbid Fe_4C an, da sie von den bekannten Austenitdendriten durch Ätzreaktionen verschieden seien.

Zunächst sei ausgeführt, warum ich jene Dendrite für Austenit ansehen zu können glaubte.

Wenn man flüssige Eisen-Kohlenstofflösungen kurz vor ihrer Erstarrung mit bezug auf Graphit gesättigt hat, so haben sie entsprechend dem Punkte *B* des Diagrammes Fig. 1 einen Gehalt von ca. 4% Kohlenstoff in Lösung. Dieser Wert ist aus einer Arbeit von

THOMSEN[14] abgeleitet. (Die Schmelze kann natürlich neben diesem Gehalt an gelöstem Kohlenstoff noch beliebig viel suspendierten Graphit enthalten, so daß ihr Gesamtkohlenstoffgehalt beliebig hoch sein kann.) Wenn eine solche Schmelze erstarrt, so bildet sich bekanntlich in der Regel das Zementiteutektikum, der sogenannte Ledeburit. Ledeburit verlangt aber 4.2 % gebundenen Kohlenstoff. Daher muß zunächst etwas Austenit ausgeschieden werden, bevor der Rest der Schmelze Ledeburit bilden kann. Bei der großen Kristallisationskraft des Graphits in übersättigten Schmelzen kann selbst bei Abschreckung von Lösungen mit beträchtlich höherem Kohlenstoffgehalt die Konzentration des Punktes *B* in Fig. 6 erreicht werden. Dies wird vorzugsweise in der Nähe von Graphitausscheidungen der Fall sein. Hier müssen sich also dann Austenitdendrite vorfinden. Wenn die Abschreckung nicht ganz schroff war, kann dieser Austenit während der Abschreckung seinerseits wieder in bekannter Weise zu Osmondit[15] zersetzt werden, und dann natürlich die verschiedenartigsten Ätzfärbungen und Ätzfiguren ergeben.

Tatsächlich beobachtet man in hochgekohlten, abgeschreckten Proben häufig Dendrite in der Nähe von Graphitausscheidungen (vgl. Fig. 11—13, Taf. II u. III). Nachdem nun v. WITTORF diesen Gefügebestandteil als Fe_4C anspricht, mußte eine experimentelle Prüfung versucht werden, ob man es hier nicht entsprechend obigen Ausführungen mit Austenit zu tun hat.

Als kennzeichnendes Merkmal für Austenit kann sein Verhalten in flüssiger Luft angesehen werden. Austenit bildet bekanntlich bei Behandlung mit flüssiger Luft Martensitnadeln. Diese Martensitnadeln sind insbesondere nach Anlassen der Proben (auf etwa 200°) deutlich sichtbar. Fig. 14, Taf. III zeigt die Martensitnadeln, die in dem einen Bestandteil von v. WITTORFS „pseudoeutektischem Gemenge“ in flüssiger Luft entstanden sind. Probe 12, die bei 2500° mit Kohlenstoff gesättigt war und die v. WITTORFschen, als Fe_4C angesprochenen Dendrite enthielt, wurde in flüssige Luft gebracht, dann auf 200° angelassen und beobachtet (vgl. Probe 13 u. 14). Fig. 15, Taf. III zeigt den Schliff vor der Behandlung mit flüssiger Luft. Man sieht links eine Graphitnadel und in der Mitte einen Dendriten inmitten von Ledeburit verschiedener Korngröße. Nach Abkühlung

---

[14] THOMSEN, Dissertation, Berlin 1900.

[15] HANEMANN, *Stahl u. Eisen* 1912, 1397.

auf die Temperatur der flüssigen Luft und Anlassen auf 200° beobachtete man innerhalb des Dedriten schwarze Nadeln (vgl. Fig. 16, Taf. III), den bekannten Martensitnadeln entsprechend. Nach Anlassen auf 650° erschien an Stelle der Dendrite ein Gefüge, das genau dem eines dichten und feinen körnigen Perlites entsprach (vgl. Fig. 17, Taf. III). Aus den Fig. 11—13, Taf. II u. III) erkennt man, wie die Dendrite unmittelbar am Graphit kristallisieren, ebenso aus Fig. 15, Taf. III. Die Strukturen lassen der Meinung nicht Raum, daß der Graphit ein Zersetzungserzeugnis der Dendrite wäre (vgl. in dieser Hinsicht auch Fig. 17, Taf. III). Fig. 13, Taf. III läßt erkennen, daß der eine Bestandteil des Ledeburits mit den Dendriten in unmittelbarem Zusammenhang ist. Fig. 18, Taf. III zeigt eine weitere Probe, in der die in der Nähe des Graphits befindlichen Dendrite nach Abkühlung in flüssiger Luft und Anlassen deutlich Martensitstruktur aufweisen. Alle diese Merkmale sind Kennzeichen für Austenit. Freilich ist es möglich, wenn auch natürlich unwahrscheinlich, daß ein Karbid Fe_4C sich ähnlich verhält, aber solange alle Eigenschaften der Dendrite auf Austenit hinweisen und die Theorie ein Auftreten von Austenit auch in den höchstgekohlten Schmelzen in der Nähe von Graphit vermuten läßt, scheint mangels weiterer Merkmale die Einführung eines neuen Karbids nicht geboten. Dem von v. Wittorf für das Karbid gegebenen Kennzeichen, daß es von Schwefelsäure anders als Austenit geätzt wird, ist zunächst entgegenzuhalten, daß Anlaßprodukte des Austenits sich ebenso verhalten, und daß die Bildung von Anlaßprodukten während der Abschreckung nur mit Kunstgriffen völlig vermieden werden kann.

Der oben ausgeführten Theorie entsprechend kann man je nach dem Grade der Metastabilität folgende Gefügebestandteile zusammen erhalten:

1. Primären Zementit, Ledeburit.
2. Primären Zementit, Graphit, Ledeburit.*
3. Graphit, Ledeburit.
4. Graphit, Austenit (oder dessen Zersetzungsprodukte), Ledeburit.
5. Graphit, Austenit (oder dessen Zersetzungsprodukte).

Für die Fälle 1, 2 und 3 habe ich bereits Beispiele in meiner ersten Arbeit[4] mitgeteilt. Die Fälle 3 und 4 finden sich zusammen

* Bei den allseitig großen Kristallisationsgeschwindigkeiten kann man sogar Zementit, Graphit, Ledeburit, Austenit zusammen erhalten, wenn der Grad der Metastabilität in benachbarten Teilen einer Schmelze verschieden ist.

in Fig. 11 u. 12, Taf. II veranschaulicht. Der interessante und bisher noch nicht mitgeteilte Fall 5 fand sich in einer meiner Proben annähernd verwirklicht. Fig. 19, Taf. IV zeigt ein Gefüge, das beinahe ausschließlich aus Graphit und Austenit besteht. Es sind nur wenige Reste von Ledeburit vorhanden. Der Austenit ätzt sich teils hell (unzersetzt), teils dunkel (zersetzt). Ich beobachtete auch, daß die meisten Dendrite dort auftreten, wo der Graphit am reichlichsten ist (vgl. Fig. 11, Taf. II). Wenn Graphit entsprechend der v. WITTORFschen Theorie ein Zersetzungsprodukt der Dendrite wäre, so müßte dort am meisten Graphit auftreten, wo am wenigsten Dendrite sind.

Wenn man das Bestehen von Fe_4C noch nicht für einwandfrei nachgewiesen hält, so kann auch v. WITTORFS pseudoeutektisches Gemenge noch nicht anerkannt werden.

Zum Auftreten des eutektischen Gefüges gehört eine bestimmte Bedingung, nämlich, daß die Konzentration der beiden Bestandteile des Eutektikums rechts und links vom eutektischen Punkte liegen, daß also der eine Bestandteil mehr, der andere weniger gelösten Stoff enthält, als die mit dem Eutektikum im Gleichgewicht stehende Mutterlauge. In diesem Falle wird nämlich die Ausscheidung des einen Bestandteiles eine Übersättigung der Mutterlauge an dem anderen Bestandteile in unmittelbarer Nachbarschaft der ersten Ausscheidung hervorrufen und umgekehrt. Dadurch wird die gleichmäßig abwechselnde Ausscheidung der beiden eutektischen Bestandteile erklärlich. Liegen dagegen, wie im vorliegenden Falle, die Konzentrationen beider Bestandteile auf einer Seite der eutektischen Konzentration so ist eine „eutektisch-ähnliche" Form des Gefüges nicht denkbar. Fe_3C enthält 6.67 % C und Fe_4C würde 5.08 % C enthalten; die Mutterlauge enthält bei 1130° 4.2 % C. Wenn nun aus einer Lösung, die z. B. 5 % C enthält, sich ein Fe_3C-Kristall ausgeschieden hat und sich dann wirklich noch ein Fe_4C-Kristall in unmittelbarer Nachbarschaft ausscheidet, so dürfte dann die Konzentration der unmittelbar benachbarten Schmelze unter 4.2 % gesunken sein, so daß eine weitere Ausscheidung von Karbid nicht mehr möglich ist, sondern Austenit entstehen müßte. Der von v. WITTORF als „eutektisch-ähnlich" angesprochene Bestandteil hat aber tatsächlich ein ausgeprägt eutektisches Gefüge.

Beispiele für auffallende Verschiedenheit der Korngröße bei Zementit-Austenitkristallisationen sind Fig. 20 u. 21, Taf. IV. Fig. 21

zeigt den weiß umkreisten Teil von Fig. 20 stark vergrößert. Die Figuren sind von einer bei 1800° abgeschreckten Eisenkohlenstofflegierung genommen. Man erkennt, daß die dunklen Flächen von Fig. 20 ein äußerst feinkristallisiertes Eutektikum sind und muß es entsprechend Gefüge, Ätzmerkmalen und Herkunft für Ledeburit halten. Inmitten von Fig. 20 sieht man eine große primäre Zementitausscheidung und in unmittelbarer Berührung eine größere homogene Fläche. Durch mikroskopische Beobachtung läßt sich feststellen, daß dieser Bestandteil unmittelbar in den einen Bestandteil des Eutektikums übergeht. Er wäre demnach Austenit. Die bekannte Erscheinung der „Randstreifen" im Eutektikum tritt hier also ganz ausgeprägt auf und die Verschiedenheiten der Korngröße des Ledeburits sind auffallend.

In Fig. 22, Taf. IV sieht man unten den von v. WITTORF als „pseudoeutektisch" bezeichneten Bestandteil, oben Ledeburit. In allen solchen Fällen konnte ich am Mikroskope subjektiv die Identität der Bestandteile in beiden Eutektiken erkennen. Fig. 15, Taf. III zeigt, daß ein Dendrit (v. WITTORFS Fe_4C) genau dasselbe Oberflächenaussehen nach der Atzung hat wie der eine Bestandteil des Eutektikums.

Nach v. WITTORFS Annahme müßte gelegentlich auch ein Eutektikum Fe_4C-Austenit kristallisieren können. Da dieses Eutektikum keinen Zementit enthält, müßte es jedenfalls einen anderen Strukturtypus darstellen als Ledeburit. Es würde aus einem Gemische zweier dendritenförmigen Bestandteile bestehen, während der Ledeburit aus einem Gemische eines zur Nadelbildung neigenden (und im Eutektikum die Kristallisation führenden) Bestandteiles mit einem dendritischen aufgebaut ist. Ein solcher Unterschied der Strukturen läßt sich nicht feststellen, es sei denn, daß man die mannigfachen Ausbildungsformen des Ledeburits je als besondere Eutektika ansprechen will. Dann kommt man aber nicht zu zwei, sondern zu etlichen fünf verschiedenen Eutektiken (vgl. die Fig. 22—25 und 21). Man wird sich aber überzeugen können, daß diese verschiedenen Formen durch verschiedene Abkühlungsgeschwindigkeiten hervorgerufen werden. Wollte man dem Beispiel der Meteoritenkunde folgen, so würde man hier für die verschiedenen Strukturformen derselben Phasen eine Unzahl Namen einführen. Dies ist aber in der Metallographie, von wenigen Ausnahmefällen abgesehen, nicht gebräuchlich und auch wegen der unübersehbaren Menge undurchführbar.

Weitere Karbide.

Bevor ich experimentelle Nachprüfungen vorgenommen hatte, schien mir das v. WITTORFsche Karbid FeC wahrscheinlich gemacht zu sein.[16]

Es wurden zur näheren Untersuchung eine Reihe von Schmelzen hergestellt, die oberhalb 1900° mit Kohlenstoff gesättigt waren. Diese enthielten auch stets den von v. WITTORF als FeC angesprochenen Gefügebestandteil (vgl. Fig. 26, Probe 26). Ich fand jedoch kein Grund, diesen Bestandteil nicht als Graphit anzusprechen. Schmelzen, die nicht über 1700° erhitzt waren, enthielten den nämlichen Gefügebildner. Darauf, daß die Kristalle breiter und eckiger sind, als man es gewöhnlich am Graphit beobachtet, ist kein besonderes Gewicht zu legen. Denn erstens ist eine gröbere Kristallisation in der höheren Temperatur zu erwarten, und zweitens zeigt es sich, daß besonders das Rühren auf die Form der Ausscheidung nicht ohne Einfluß ist. Wenn man in der zähflüssigen Masse rührt, werden natürlich die suspendierten Graphitkristalle zerbrechen, sie erhalten dadurch eine breitere, eckigere Form. Wenn man nicht rührt, sind die Kristalle spitzer. Besondere Ätzerscheinungen konnten nicht beobachtet werden. Der bei schwacher Vergrößerung um die Kristalle erscheinende dunkle Rand (vgl. Fig. 26) erklärt sich nach Betrachtung unter höherer Vergrößerung ungezwungen als Reliefwirkung. Da Graphit erheblich weicher ist als Ledeburit, ist eine Reliefpolitur, die bei schwacher Vergrößerung eine dunkle Umrandung hervortreten läßt, nur zu erwarten. RUFF gibt ein Lichtbild mit demselben Bestandteil und bezeichnet ihn als Graphit.

Auch die von v. WITTORF als FeC_2 angesprochenen Gefügeerscheinungen scheinen mir nur Graphit zu sein. Ich habe sie oft beobachtet, finde aber keinen Zwang, etwas anderes anzunehmen. Um in diesen Fragen ein sicheres Urteil zu gewinnen, wurde die bekannte Probe auf Graphit gemacht, die in der Überführung des Graphits in Graphitoxyd besteht. Diese Prüfung wurde an einer bei 2450° mit Kohle gesättigten Probe ausgeführt, deren Bild Fig. 26 zeigt. Man erkennt hier die von v. WITTORF als FeC bezeichneten Kristalle. Die Probe wurde in Königswasser gelöst, ausgewaschen und dann der Rückstand nach der Vorschrift von BERTHELOT behandelt. Nach dreimaliger Behandlung hatte sich Graphitoxyd ge-

[16] Vgl. mein Referat *Stahl u. Eisen* **1913**, 653.

bildet, ein wässeriger Auszug blieb vollkommen klar. Wäre der Gefügebestandteil ein Karbid gewesen, so wäre der Lösungsrückstand jedenfalls zum größten Teile amorphe Kohle gewesen, und diese würde von rauchender Salpetersäure und Kaliumchlorat zu löslicher Substanz oxydiert worden sein.

In der Arbeit von RUFF und GOEKE findet sich die Angabe, daß in einer bei 2450° erhaltenen Schmelze nur 1.75 % Graphit und 6.03 % gebundener Kohlenstoff gewesen seien. Diese Angabe ist interessant. Ich möchte aber noch keine Folgerung aus ihr ableiten, bevor nicht die zur Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffes angewandte Methode genau dargelegt ist. RUFF und GOEKE geben selbst an, daß der Graphitgehalt ihrer Schmelzen je nach den Zufälligkeiten der Abschreckung verschieden war. Er kann auch in einer und derselben Schmelze kaum an allen Stellen gleichmäßig gewesen sein. Unter solchen Umständen ist eine Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffes, der ja bekanntlich aus der Differenz zweier verschiedener Analysen berechnet wird, nur bei ganz besonderer Vorsicht möglich. Der Befund von 6.03 % gebundenem Kohlenstoff ist auch im Widerspruch mit RUFFS Angabe, daß seine Gefügebilder nur Graphit oder Ledeburit enthalten hätten. Ferner ist die Angabe zur Beurteilung wichtig, daß die spezifischen Gewichte zweier Proben mit 8.58 und 7.81 % Kohlenstoffgehalt annähernd gleich befunden wurden, während die Graphitgehalte sehr abweichend sind, wie aus folgender, der RUFFschen Arbeit entnommenen Tabelle 2 hervorgeht.

Tabelle 2.

Spezifische Gewichte von Eisenkohlenstofflegierungen nach RUFF.

Abschreckungstemperatur in °	Graphit	Gebund. Kohlenstoff	Spez. Gewicht
2320	5.51	3.07	6.05
2475	1.75	6.03	6.09

Da Graphit spezifisch viel leichter ist als Eisen, so erscheinen die Werte unwahrscheinlich.

Zusammenfassung.

Unsere Kenntnis im Gebiete der hochgekohlten Eisenkohlenstofflegierungen beschränkt sich auf wenige Punkte. Diese betreffen die ungefähre Lage der Sättigungslinie der Schmelze in Berührung mit Kohletiegeln und Kristallisationserscheinungen von Graphit und

Zementit. Die Lage der Sättigungslinie wird annähernd so sein, daß sie von dem Punkte: 4 % C, 1180° C nach 6.5 % C, 1900° C verläuft.

Aus Schmelzen, die an Kohlenstoff übersättigt sind, kristallisiert der Graphit sehr schnell. Der Graphit ist vermutlich in allen bisher untersuchten Temperaturen als die stabile Form des Kohlestoffs in Eisenkohlenstofflegierungen anzusehen.

Der sogenannte primäre Zementit kann unter Atmosphärendruck nur bei ganz abnorm schneller Abschreckung erhalten werden. Über die Gleichgewichtsverhältnisse des Zementits in Berührung mit der flüssigen Eisenkohlenstoffschmelze können nur Vermutungen ausgesprochen werden.

Die bekanntgewordenen Experimentaluntersuchungen haben bisher lediglich das Karbid Fe_3C als bestehend nachgewiesen, und dieser Nachweis ist nur für sekundären, nicht für „primären Zementit" erbracht werden.

Die in dieser Arbeit mitgeteilten Kohlenstoffbestimmungen wurden von Herrn Dr. E. Schirm angefertigt, die Schmelzversuche sind von Herrn C. S. Arms, B. C. ausgeführt worden. Für die freundliche Mitarbeit spreche ich hierdurch meinen Dank aus.

Berlin, Metallogr. Abteilung des Eisenhüttenmännischen Laboratoriums der Kgl. Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juli 1913.

Aluminiumbromid als Lösungsmittel in der Kryoskopie.

Von

W. A. Isbekow.[1]

Die Bestimmung des Molekularzustandes gelöster Substanzen mit Hilfe der auf dem Gesetze des osmotischen Druckes beruhenden Methoden geben nicht immer eine Vorstellung von dem wirklichen Zustand der gelösten Stoffe. In den Fällen allerdings, in denen das Molekulargewicht der gelösten Substanz kleiner gefunden wird, als das Gewicht eines einfachen Moleküls, wissen wir, daß ein Teil der Moleküle in Ionen zerfallen ist. Findet man aber ein normales oder ein etwas größeres Molekulargewicht, so bleibt die Frage nach dem wahren Molekularzustande noch offen. Es kann sich nämlich auch in diesem Falle um elektrolytisch dissoziierte Lösungen handeln, worüber erst die elektrische Leitfähigkeit Aufschluß geben kann. Ein derartiges Verhalten ist nicht selten. So fand z. B. Beckmann[2] bei Anwendung von $HgCl_2$ als Lösungsmittel für eine Reihe von Salzen ein normales Molekulargewicht, obwohl diese Lösungen nach der Feststellung von Foote und Martin[3] weitgehend dissoziiert sind. Mithin bestehen die in $HgCl_2$ gelösten Salze nur scheinbar aus einfachen Molekülen, und erst durch einen Vergleich der Ergebnisse beider genannten Methoden kann der wahrscheinliche Molekularzustand ermittelt werden.

Einen analogen Fall haben wir auch bei den in Aluminiumbromid gelösten Stoffen.

Die Bestimmungen des Molekularzustandes der in $AlBr_3$ gelösten Substanzen wurden im Zusammenhang mit dem Studium der elektrischen Leitfähigkeit[4] ausgeführt, um den Charakter der Ionisation der betreffenden Lösungen aufzuklären. Die elektrochemische Untersuchung dieser Lösungen ergab, daß manche von ihnen ein anormales molekulares Leitvermögen in dem Sinne besitzen, daß es mit zunehmender Verdünnung abnimmt. Diese Erscheinung tritt be-

---

[1] Nach dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. Pinsker-Berlin.

[2] *Z. anorg. Chem.* **55** (1907), 175.

[3] *Am. Chem. Journ.* **41** (1909), 451.

[4] *Journ. russ. chem. Ges.* **43** (1911), 18; *Z. anorg. Chem.* **71** (1911), 328.

kanntlich bei nichtwässerigen Lösungen sehr häufig auf. Um sie zu erklären, wird die Annahme gemacht, daß in solchen Fällen die Leitfähigkeit lediglich durch die Spaltung der komplexen oder polymeren Moleküle bedingt sei. Sowohl die Leitfähigkeit wie auch die Ionenkonzentration hängen dabei nicht nur von dem Dissoziationsgrad, sondern auch von der Konzentration der komplexen Moleküle ab. Letztere nimmt gemäß dem Massenwirkungsgesetze mit der Verdünnung ab, und offenbar erfolgt der Zerfall der komplexen Moleküle viel schneller als das gleichzeitige Anwachsen des Dissoziationsgrades, weil sonst die Leitfähigkeit nicht abnehmen könnte.

Diese neuerdings von A. N. Sachanow[1] mathematisch behandelte Hypothese stieß nicht nur auf keine Schwierigkeiten, sondern es decken sich sogar die von ihm theoretisch ermittelten Kurven der molekularen Leitfähigkeit mit den experimentell gefundenen. Indessen ist diese Hypothese nicht genügend begründet, weil man nicht bei jeder anormalen Änderung der Leitfähigkeit die Gegenwart komplexer Ionen nachgewiesen hat und weil umgekehrt, in denjenigen Fällen, in denen tatsächlich komplexe Ionen vorliegen, wir keine entsprechenden Angaben für die Leitfähigkeit besitzen.

Obgleich die kryoskopische Methode die Frage nach der Beteiligung des Lösungsmittels an der Komplexbildung nicht entscheidet, ermöglicht sie doch in Verbindung mit der Leitfähigkeitsbestimmung die Gegenwart der komplexen Ionen festzustellen, die infolge der Ionisation der polymeren Moleküle entstehen.

Die kryoskopischen Messungen der Aluminiumbromidlösungen wurden in dem Beckmannschen Apparat ausgeführt, dessen inneres hermetisch verschließbares Gefäß mit einem elektromagnetischen Platinrührer und einem Thermometer in $^1/_{100}{}^0$ geteilt, versehen war. Als äußeres Bad diente Glyzerin.

Die angewandten Substanzen wurden sorgfältig gereinigt, und zwar $AlBr_3$, AlJ_3, $ZnBr_2$ durch Destillation, $AlCl_3$, $CdBr_2$ durch Sublimation, $SbBr_3$, $HgBr_2$, CBr_4 und die anderen durch Kristallisation aus entsprechenden Lösungsmitteln.

Die kryoskopische Konstante des Aluminiumbromids wurde von J. A. Kablukow[2] aus der Schmelzwärme von $AlBr_3$ zu 264.5 bis 272 und aus der Depression in $SnBr_4$-Lösungen zu 279 ermittelt. Bei unseren Berechnungen ist sie zu 268 angenommen. Infolge des

[1] *Journ. russ. chem. Ges.* **45** (1913), 102.

[2] *Journ. russ. chem. Ges.* **40** (1908), 485.

außerordentlich großen Wertes der Konstante ist auch die Depression in $AlBr_3$ sehr bedeutend, was die Bestimmungen des Molekulargewichtes in sehr verdünnten Lösungen gestattete.

Die Lösungen in $AlBr_3$ zeigten keine erhebliche Unterkühlung; in den Fällen aber, in denen sie mehr als 0.5^0 betrug, wurde sie dadurch bedeutend herabgesetzt, daß man bei der Wiederholung der Bestimmungen einige Kriställchen ungeschmolzen ließ.

Für die Lösungen von $HgBr_2$ und $SbBr_3$, deren elektrische Leitfähigkeit näher untersucht worden ist, wurden die kryoskopischen Bestimmungen in einem großen Konzentrationsintervall ausgeführt. Manche Salze, wie z. B. $CdBr_2$, $CoBr_2$ u. a. lösen sich bei der Schmelztemperatur des $AlBr_3$ nur in geringen Mengen auf, so daß bei ihnen für diejenigen Konzentrationen, bei denen die Leitfähigkeit nachweisbar wird, Molekulargewichtsbestimmungen nicht ausgeführt werden konnten.

In der folgenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt. G bedeutet das Gewicht des Lösungsmittel, g das Gewicht der gelösten Substanz, p Prozentgehalt derselben; Δt die Depression; M das Molekulargewicht, berechnet nach der Formel:

$$M = \frac{Kp}{\Delta t}.^1$$

Tabelle.

Nichtelektrolyte.

$AlCl_3$. M (theor.) = 133.5.

G	g	p	Δt	M
39.56	0.1996	0.50	1.08	125
39.56	0.6008	1.50	3.22	125
39.56	1.0252	2.53	5.07	133
		AlJ_3. M = 408.		
30.88	0.4485	1.43	0.96	400
30.88	2.2048	6.66	4.37	409
		CBr_4. M = 332.		
29.58	0.3900	1.30	1.06	329
29.58	0.9564	3.13	2.57	327
29.58	1.9762	6.26	5.07	331
		$AsBr_3$. M = 315.		
34.46	0.7078	2.01	1.65	327
34.46	2.1288	5.82	4.71	331
34.46	2.4568	6.65	5.35	333

[1] J. Traube, Phys.-chemische Methoden 1893, S. 83.

S_8. $M = 256$.

G	g	p	Δt	M
32.52	0.2837	0.86	0.93	249
32.52	0.3613	1.09	1.18	250

Elektrolyte.

$HgBr_2$. $M = 360$.

39.24	0.0710	0.18	0.16	346
39.24	0.2270	0.57	0.42	367
39.24	0.4306	1.09	0.77	378
27.62	0.3170	1.13	0.78	390
39.24	0.7711	1.93	1.30	397
33.16	0.7378	2.18	1.44	405
27.62	0.8728	3.06	1.97	417
33.16	1.3738	3.98	2.44	437
29.04	1.2270	4.05	2.46	442
29.04	1.8371	5.95	3.19	500

$SbBr_3$. $M = 360$.

38.46	0.6322	1.62	1.15	377
38.46	1.5037	3.76	2.26	446
37.48	1.8158	4.62	2.48	499
38.46	2.4801	6.06	2.86	568
37.48	2.9446	7.28	3.19	612
38.46	3.6491	8.67	3.29	706
37.48	4.2150	10.11	3.62	748
37.48	5.5800	12.96	4.21	825

$BiBr_3$. $M = 448$.

33.85	0.3044	0.89	0.53	450
39.18	0.9312	2.32	1.00	622
33.85	1.2974	3.69	1.27	779
39.18	3.2851	7.74	1.46	1420
33.85	4.0030	10.57	1.69	1677

$CdBr_2$. $M = 272$.

34.57	0.0770	0.22	0.23	259

PBr_3. $M = 271$.

27.42	0.3950	1.42	1.22	312
29.31	0.7988	2.65	2.39	297
29.31	1.2514	4.10	3.48	315
29.31	1.7547	5.65	4.88	310

$ZnBr_2$. $M = 225$.

25.53	0.7720	2.93	3.58	215
25.53	1.1420	4.28	5.09	225
30.16	2.6640	8.12	9.88	220

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist das Molekulargewicht von Nichtelektrolyten bei verschiedenen Konzentrationen ein normales.

Elektrolyte hingegen haben ein normales Molekulargewicht nur bei relativ geringen Konzentrationen. Dementsprechend besitzen diese Lösungen zuerst keine Leitfähigkeit. Mit zunehmender Kon-

zentration nimmt das Molekulargewicht allmählich zu und gleichzeitig steigt das Leitvermögen. Eine Ausnahme macht $ZnBr_2$, das selbst bei verhältnismäßig konzentrierten Lösungen (8.12%) ein normales Molekulargewicht besitzt.

Die ungewöhnlich geringe Depression mancher Lösungen von Elektrolyten läßt sich zum Teil auf die Bildung fester Lösungen mit $AlBr_3$ zurückführen. Wie die thermischen Versuche zeigen, bildet $HgBr_2$ keine festen Lösungen, wogegen $SbBr_3$ und $BiBr_3$ die Fähigkeit besitzen, sich in isomorphen Kristallen auszuscheiden. Indessen ergibt sich aus der Analyse der aus der $BiBr_3$-Lösungen ausgeschiedenen Kristalle, daß in diesen Lösungen eine Polymerisation stattgefunden hat. So enthielten die aus einer 10.57%igen $BiBr_3$-Lösung abgeschiedenen Kristalle 3.70% $BiBr_3$. Ein Teil davon muß von der anhaftenden Mutterlauge herrühren; wenn man aber auch annimmt, daß die ganze angegebene Menge $BiBr_3$ in der festen Lösung enthalten war, so müßte gemäß der Formel:

$$t_1 = t\left(1 - \frac{\alpha_f}{a_{fl}}\right)^1$$

die molekulare Depression des Schmelzpunktes (t_1), die der gegebenen Konzentration der festen Lösung entspricht (α_f), im Falle eines normalen Molekulargewichtes von $BiBr_3$ 174 betragen. In Wirklichkeit aber beträgt die Depression dieser Lösung 1.69° und demnach die molekulare Erniedrigung nur 72, woraus sich mit Sicherheit die eingetretene Polymerisation ergibt. Ferner ist schon allein das Zunehmen des Molekulargewichtes bei steigender Konzentration kennzeichnend für die Polymerisation der gelösten Substanzen, weil man bei Anomalien, die lediglich durch feste Lösungen bedingt sind, im allgemeinen zwar ein größeres, doch konstant bleibendes Molekulargewicht findet.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, daß in den untersuchten Lösungen die elektrolytische Dissoziation mit einer Assoziation der Moleküle verbunden ist. Ionisation erleiden nur die komplexen Moleküle. Bei zunehmender Verdünnung der Lösung zerfallen die polymeren Moleküle in einfache, und da nun diese nicht mehr dissoziieren, so sinkt die Leitfähigkeit bis auf Null und tritt auch bei weiterer Verdünnung nicht wieder auf, wie es bei der Dissoziation einfacher Moleküle mitunter der Fall ist. Die für $ZnBr_2$ erhaltenen

---

[1] G. Bruni, Über feste Lösungen 1901, S. 12.

Resultate stehen hiermit keinesfalls im Widerspruch, weil sich das normale Molekulargewicht desselben bei der hohen Leitfähigkeit auf eine vollständige Dissoziation der Doppelmoleküle in einzelne Ionen zurückführen läßt. Bezüglich der anderen Elektrolyte aber, die selbst in verdünnten Lösungen eine Assoziation zeigen, kann man die Annahme machen, daß nur diejenigen komplexen Moleküle, die aus mehr als zwei einfachen bestehen, einer Ionisation unterworfen sind.

Der assoziierte Zustand, der sich bei den Lösungen von Elektrolyten in $AlBr_3$ zeigt, ist keine allgemeine charakteristische Eigentümlichkeit geschmolzener Salze und ihrer Gemische. Obgleich Lorenz[1] bei geschmolzenen Salzen eine starke Assoziation festgestellt hat, sind, wie die Untersuchungen von Sackur[2] ergeben, die in geschmolzenen Salzen gelösten Stoffe in der Mehrzahl der Fälle in einfache Ionen zerfallen, und zwar ist in verdünnten Lösungen selbst bei den Salzen vom Typus MX_2 die Dissoziation vollständig. Ein derartiges Verhalten läßt sich nach Tolloczko[3] und Klemensiewicz[4] bei den Lösungen von Alkalisalzen in geschmolzenem $SbCl_3$ beobachten. Dagegen zeigen Elektrolyte in geschmolzenem $HgCl_2$, wie bereits erwähnt, genau wie in $AlBr_3$ eine Assoziation. Der individuelle Einfluß jedes Lösungsmittels kommt auch bei geschmolzenen Salzen darin zum Ausdruck, daß die einen Lösungsmittel die Fähigkeit besitzen, vorwiegend die einfachen, die andern fast nur die komplexen Moleküle zu ionisieren. Hierbei ist jede Elektrolytlösung zweifellos als Resultat einer besonderen Wechselwirkung beider Komponenten aufzufassen, da ja dieselbe Substanz in dem einen Lösungsmittel den Strom leitet, im anderen nicht. Diese Wechselwirkung äußert sich in manchen Fällen in der Beteiligung des Lösungsmittels an der Bildung komplexer Moleküle und komplexer Ionen. Wie die vorläufig noch nicht abgeschlossenen thermischen Versuche vermuten lassen, handelt es sich bei den hier untersuchten Lösungen tatsächlich um eine solche Beteiligung des Lösungsmittels.

Schlußfolgerungen.

1. Die in $AlBr_3$ gelösten Substanzen, die den elektrischen Strom nicht leiten, haben einen normalen Molekularzustand.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **70** (1910), 230.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **78** (1912), 550.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 705.
[4] Bulletin de l'academie des Sc. de Cracowie 1908, p. 485.

2. Elektrolyte zeigen Assoziation. Ionisiert werden nur die komplexen Moleküle.

3. Die Untersuchung der Elektrolytlösungen bestätigt die Hypothese, daß die anomale Änderung der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung durch den Zerfall der komplexen Ionen in einfache, undissoziierbare Moleküle bedingt ist.

Kiew, Physikalisch-chemisches Laboratorium des Polytechnischen Instituts.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Juni 1913.

Einige vorläufige hydrothermale Synthesen.

Von

Paul Niggli.

Mit 7 Figuren im Text.

Die hier mitgeteilten Experimente wurden schon im Sommer 1912 ausgeführt, die Arbeit wurde im Herbst und Winter 1912 geschrieben. Umständehalber verzögerte sich die Publikation, und in der Zwischenzeit schrieben G. W. Morey und der Verfasser eine ebenfalls in dieser Zeitschrift erschienene bibliographische Arbeit über die hydrothermale Silikatsynthese. Die in dieser Einleitung sich vorfindenden allgemeinen Darlegungen sind dort zum Teil ausführlicherer behandelt, doch ist die Betrachtungsweise eine andere und sich gegenseitig ergänzende.

Hydrothermale Mineralsynthese hat man diejenigen Methoden künstlicher Bildung von Mineralien genannt, die bei Temperaturen oberhalb 100° Wasser benötigen. Die Erhitzung des Wassers über seine Siedetemperatur verlangt die Untersuchung in geschlossenen Gefäßen. Jeder Temperatur und jedem Volumen ist ein Druck zugeordnet.

Der verhältnismäßig hohe Druck wurde anfänglich als einer der wichtigsten Faktoren bei dieser Synthese angesehen.

Die technischen Schwierigkeiten bestehen darin, Bomben zu konstruieren, die auch bei hohen Temperaturen und beträchtlichen Drucken vollständig dicht sind. Es schien bis in die jüngste Zeit aussichtslos den Dampfdruck bei einigermaßen hohen Temperaturen exakt zu messen. Er kann ganz approximativ aus der Menge des Wassers und dem Volumen berechnet werden. Die Temperatur konnte mit Hilfe von Thermoelementen angenähert bestimmt werden. die druckdichte Einführung der Thermoelementdrähte in die Bombe Heute erst gestattet eine genauere Temperaturmessung.

Solange das Hauptziel der Untersuchung nur darin bestand, natürliche Mineralien auf künstlichem Wege nachzubilden, wurden diese Mängel natürlich nicht empfunden. Sobald aber die physikalisch-chemischen Prinzipien in Mineralogie und Petrologie Eingang

fanden, war die Fragestellung eine andere. Von Interesse waren nicht mehr die Synthesen als solche, sondern die Bedingungen, unter welchen sie stattfinden. Die erste Aufgabe ist es daher, die physikalisch-chemischen Verhältnisse genau zu definieren, insbesondere Temperatur und Druck genau zu messen. Durch die planmäßigen Untersuchungen im Geophysical Laboratory des Carnegie-Institutes sind wir diesem Ziele um vieles näher gerückt.

Die hydrothermale Mineralbildung wird damit in das Stadium der eigentlichen wissenschaftlichen Verwertung treten.

Solange man nicht Gewicht auf möglichst genaue zahlenmäßige Kenntnis der Bedingungen legt, können natürlich auch einfache Versuchsanlagen schon bedeutende wissenschaftliche Ergebnisse zutage fördern. So sind von E. Baur[1] und J. Königsberger[2] in den letzten Jahren sehr wichtige Untersuchungen ausgeführt worden, die auf geologische Fragen wesentlich aufklärend wirken. Die Bestimmung der physikalischen Bedingungen kann in diesen Versuchen insofern als eine genügende angesehen werden, als es sich weniger um die Erscheinungen handelt, die bei ihrer Änderung stattfinden, als um die Einwirkung wechselnder chemischer Zusammensetzung in einem bestimmten, möglichst engbegrenzten, Temperatur-Druckgebiet.

Die hydrothermalen Silikatsynthesen haben zwei Wege verfolgt. Man bringt entweder ein bekanntes künstliches oder natürliches Mineral mit einer gewissen Wassermenge, oder einer wässerigen Lösung, in die Bombe und untersucht die Änderungen und Neubildungen, die entstehen; oder aber als feste Ausgangssubstanzen dienen amorphe Komponenten, die in beliebig gewünschtem Verhältnis gemischt werden können.

Bei Beginn des Versuches hat man somit in der Bombe: Feste Bodenkörper, Lösung und Dampf. Das Verhältnis der Menge der festen Bodenkörper zu ihrem gelösten Anteil hängt natürlich von der individuellen Löslichkeit der eingeführten Substanzen und der gegenseitigen Beeinflussung ab. Benutzt man nur Wasserglas, so kann zumeist die gesamte Menge in Lösung übergeführt werden. Andere zur Silikatsynthese notwendigen Substanzen sind bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser sehr wenig löslich.

Wir wollen, um ein Beispiel zu fixieren, zuerst den Fall besprechen, daß amorphe Komponenten als Bodenkörper eingeführt

---

[1] E. Baur, *Zeitschr. phys. Chem.* **42** (1902), 567; *Z. anorg. Chem.* 72 (1912), 119.

[2] J. Königsberger, *Centrlbl. f. Min.* **1906**, 339 und 353.

werden. Diese amorphen Komponenten sind an und für sich schon unbeständig, da bekanntlich der kristallisierte Zustand der stabilere ist. Zudem wird ein beliebiges Gemisch verschiedener Bestandteile angewandt, das chemisch weder für sich noch mit seiner wässerigen Lösung im Gleichgewicht ist. Das System sollte daher von sich aus in den beständigen Zustand übergehen, so daß bei einer beliebigen Temperatur und einem Druck im allgemeinen (Umwandlungen ausgenommen) die Anzahl der Phasen gleich ist der Anzahl der Komponenten.

Wenn nur eine fluide Phase (Flüssigkeit oder Dampf) vorhanden ist, soll somit die Zahl der festen Phasen im allgemeinen nicht größer als n-1 sein, wo die Zahl der Komponenten (H_2O mitgerechnet) = n ist. Sind sowohl Flüssigkeit wie Dampf vorhanden, so wird man sogar nur n-2 feste Phasen finden dürfen. (Umwandlungspunkte immer ausgenommen.)

Nun ist der Gleichgewichtszustand ein stationärer Zustand, der zuerst erreicht werden muß. Die Geschwindigkeit, mit der das geschieht, hängt von der Natur des Systemes ab. Zudem geschieht das häufig nicht auf dem direkten Wege; labile Zwischenprodukte können entstehen, die sich dann oft nur sehr langsam umwandeln. Die Systeme, die wir bei Silikatsynthesen nötig haben, bieten nun in den meisten Fällen die ungünstigsten Verhältnisse dar. Die amorphen Stoffe, die wir anwenden müssen, sind sehr wenig löslich und relativ haltbar.

Wir haben beispielsweise bei Zimmertemperatur die amorphe Komponente B und die amorphe Komponente C neben Wasser A. Der Druck sei so gewählt, daß die Dampfphase fehlt. B und C seien schwerlöslich. Die in einer Lösung beständigen Körper mögen dann z. B. sein: $B_{\text{krist.}}$ $C_{\text{krist.}}$ A_m B_n $C_{n1\,\text{krist.}}$ Gleichzeitig sind im divarianten System nur 2 feste Phasen möglich, wenn Lösung anwesend ist. Folgendes Diagramm (Fig. 1) habe Geltung:

$b\,x$ ist die Löslichkeitskurve von B,

$x\,y$ ist die Löslichkeitskurve von D, der ternären Verbindung,

$y\,a$ ist die Löslichkeitskurve von C.

Hat unser System die Zusammensetzung 1, so ist der stabile Zustand = Lösung + $[B]$. Einer Zusammensetzung 2 entspricht $[B] + [D]$ + Lösung x

3 = $[B] + [D] + [C]$

4 = $[D]$ + Lösung

5 = $[D] + [C]$ + Lösung y

6 = $[C]$ + Lösung.

Nun können wir aber sicherlich das System amorphes A, amorphes B und Wasser lange bei Zimmertemperatur behalten, ohne daß eine andere Veränderung stattfindet, als eine geringe Auflösung der festen Körper, bis die Lösung ihrerseits mit B_{amorph} und C_{amorph} im „Gleichgewicht" ist. Die Umwandlung des Bodenkörpermaterials in die kristallisierten Körper B, D oder C findet nur langsam statt.

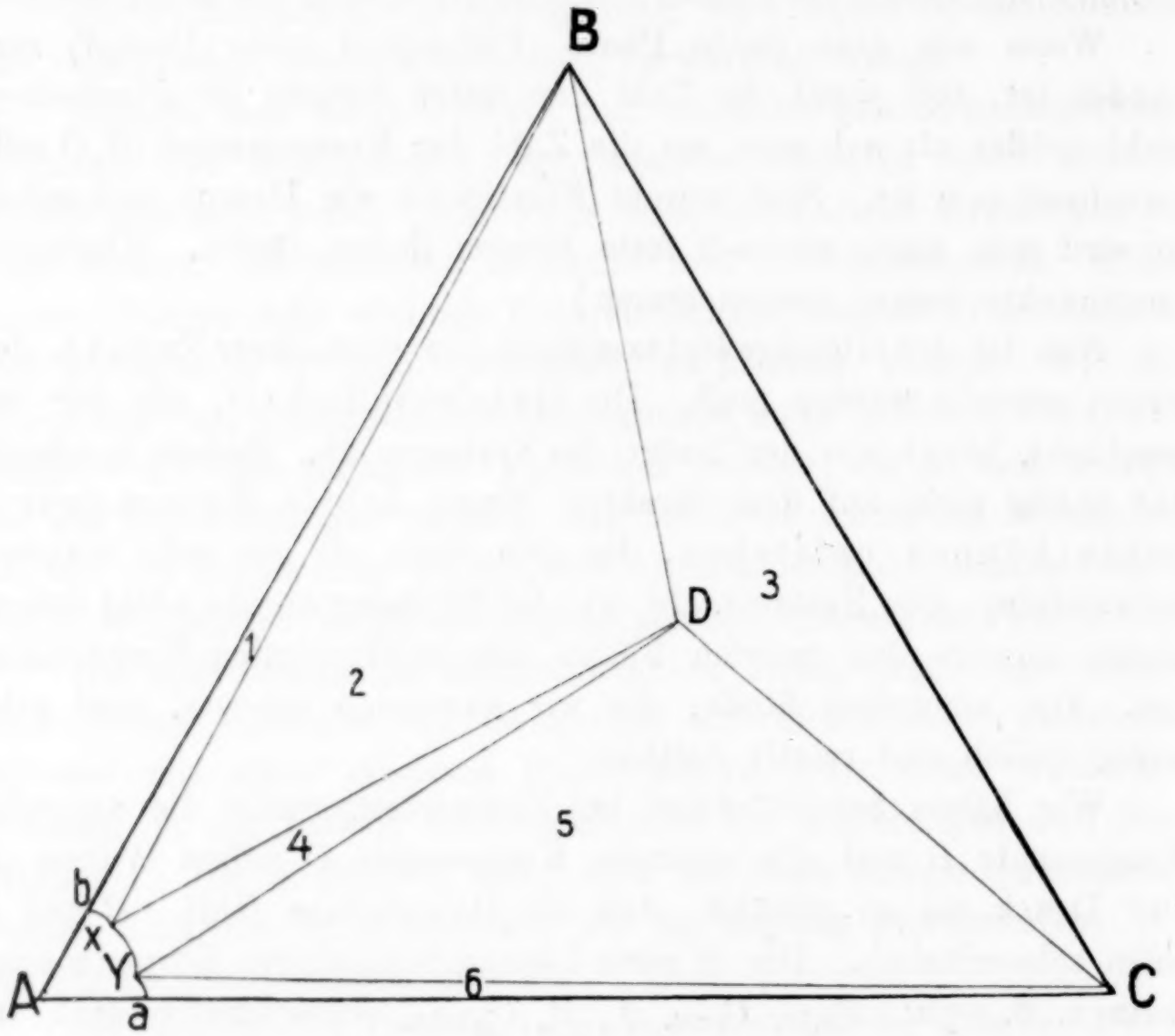


Fig. 1. Theoretisches Diagramm.

Denken wir uns, daß plötzlich in geschlossenem Gefäß das System auf die Temperatur 300° gebracht werde. War die Wassermenge weder zu groß noch zu klein, so müssen wir neben der Lösung den Dampf berücksichtigen. Dem Gleichgewicht entspricht wieder eine Anzahl fester Bodenkörper, die mit ihrer Lösung und dem gesättigten Dampf koexistieren. Der Druck ist nur die notwendige Bedingung, um das System in diesem Zustand erhalten zu können. Die ganze Paragenese ist ebensogut eine Löslichkeitsparagenese, wie bei gewöhnlicher Temperatur. Die Temperaturerhöhung wird in vielen Fällen die Löslichkeit vermehren; doch bei den Stoffen, die zur

Bildung alkalifreier Silikate notwendig sind, wird die Löslichkeit in Wasser von 300° zumeist noch gering sein. Die Bodenkörper können natürlich ganz andere sein, als die bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Wahrscheinlichkeit, daß jetzt die eigentlichen stabilen kristallisierten Bodenkörper entstehen, ist etwas größer als bei gewöhnlicher Temperatur, denn

1. tritt der labile Charakter der amorphen Substanzen bei Temperatursteigerung schärfer hervor, und

2. wächst im allgemeinen mit der Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die amorphen Substanzen seien in feinpulverisiertem Zustand innig vermischt worden. Bei vielen so ausgeführten Silikatsynthesen darf man nicht annehmen, daß alles ursprüngliche Material gleichzeitig in Lösung gehe, und daß die neugebildeten Silikate aus einer homogenen übersättigten Lösung ausfallen. Das zeigt sich zum Beispiel, worauf E. Baur hingewiesen hat, darin, daß, wenn man in das amorphe Pulver mit dem Glasstab ein Loch stößt, dieses nach der Erhitzung noch erhalten ist. Bei nicht sehr alkalireichen Silikatsynthesen wird im Gegenteil die Bodenkörpermasse als solche immer erhalten bleiben und die Neubildungen finden innerhalb dieser Masse statt. Durch randliche Lösung und durch Reaktionen innerhalb der wasserabsorbierenden Zone der amorphen Substanzen entstehen die kristallisierten Bodenkörper. Die Umwandlung ist mit der Metamorphose eines wasserreichen Tongesteines zu vergleichen. Hier wie dort ist, obschon die Neubildungen aus wässeriger Lösung gebildet werden, die Bodenkörpermasse als solche immer erhalten; nur kleine Teile sind jeweilen in Lösung und Reaktion.

Der schließlich endgültige Gleichgewichtszustand sollte aber vom Wege unabhängig sein.[1] Nehmen wir an, wir könnten nach einer gewissen Zeit nun auch bei derselben Temperatur die Untersuchung vornehmen, für die wir die Paragenese suchten. Auch nach tagelangem Erhitzen bestände die Bodenkörpermasse sehr oft noch neben den neugebildeten Kristallen, aus einem Rest amorpher Substanzen.

Zwei Fragen treten nun an uns heran.

1. Entsprechen die gebildeten Kristalle den stabilen Formen.

[1] Gerade die Versuche, die dartun, daß es bei gleicher Bruttozusammensetzung nicht gleichgültig ist, welche Ausgangsmaterialien benutzt werden, zeigen, daß die hydrothermale Synthese der Vergangenheit und Gegenwart weit davon entfernt ist, nur stabile Phasen zu liefern.

2. Inwiefern ist unser System chemisch definiert, wenn doch nur ein Teil umgewandelt ist.

Da die neugebildeten Kristalle oft nicht aus einer einheitlichen Lösung ausfallen, ist die Bildung labiler Zwischenprodukte sehr wahrscheinlich.[1]

Die Anwendung der Phasenregel orientiert uns bloß, ob die Zahl fester kristallisierter Komponenten überhaupt gleichzeitig stabil möglich ist.

Nur durch eine große Menge von Experimenten, durch die Untersuchung der Reproduzierbarkeit, durch Überlegungen auf Grund schon bekannter Tatsachen, werden wir hier und da imstande sein, wenigstens wahrscheinlich zu machen, welche Körper stabil sind. Wenn die Substanzen bei gleicher Versuchsanlage immer wieder entstehen, ist es schließlich vorerst gleichgültig, ob sie tatsächlich stabil sind oder nicht. Die gleiche Paragenese kann dann auch in der Natur bei gleichen Bedingungen erwartet werden. Findet man später Katalysatoren, die den stabilen Gleichgewichtszustand herbeiführen, so sind eben die Folgerungen in diesem Sinne zu korrigieren. Schwieriger zu lösen scheint die zweite Frage: Dürfen wir die ursprüngliche, chemische Zusammensetzung der entstandenen Paragenese zuschreiben, auch wenn nicht alles umgewandelt ist. Wenn die vorhandenen Kristalle stabil sind und sie der Maximalzahl entsprechen, muß natürlich die Antwort bejahend sein. Oft kann aber nur eine Kristallart, die besonders günstige Kristallisationsverhältnisse aufweist, entstehen, während bei vollständiger Umwandlung andere und mehr Kristalle gebildet würden. Häufig findet man auch einige gut definierbare Kristalle neben vollständig unbestimmbaren Globuliten. Auch hier kann eine große Zahl von Experimenten nur einigermaßen, aber nicht eindeutig, Aufschluß geben. Tatsächlich findet man auch oft, daß bei gleicher Urzusammensetzung des Systemes die Art der Kristalle vom Verhältnis des Kristallisierten zum Amorphen unabhängig ist.

Nun befindet sich aber unsere bisherige experimentelle Technik der hydrothermalen Silikatsynthese in weit ungünstigerer Lage. Die Erhitzung braucht eine gewisse Zeit, die Abkühlung kann einigermaßen schnell geschehen, immerhin können wir das System nicht direkt bei der Versuchstemperatur beobachten.

Der Hauptmißstand ist die relativ langsame Erhitzung. Nimmt die Löslichkeit mit der Temperatur zu, so ist es sehr wahrschein-

[1] Worauf zuerst besonders J. Königsberger hingewiesen hat.

lich, daß gerade im Verlauf der sich ändernden Temperatur die meisten Reaktionen in der Bodenkörpermasse stattfinden. Die erhaltenen Kristalle könnten dann eventuell nicht bei der Versuchstemperatur, sondern vorher gebildet worden sein. Dieser Umstand hat J. KÖNIGSBERGER veranlaßt, die bis jetzt erhaltenen Ergebnisse vollständig zu verwerfen. Es sollen nach ihm, bei der gewünschten Temperatur, die Bodenkörper vollständig von der Lösung getrennt werden. Von Wert sei nur die Untersuchung der Kristallisationen, die aus der Lösung bei der Abkühlung stattfinden. Diese Arbeitsmethode, die mittels Filtrierapparaten innegehalten werden kann, ist sicherlich von großer Zukunft, obschon bei der Abkühlung der Lösung ebensogut labile Kristalle entstehen können wie im Bodenkörper. Bei der hydrothermalen Silikatsynthese begegnet aber die Arbeitsmethode Schwierigkeiten. Wie schon gesagt, ist die Löslichkeit auch bei 300° oft noch gering, die Bomben aber können aus technischen Gründen eine bestimmte Größe kaum überschreiten, so daß im Filtrierrohr immer nur minimale Mengen auskristallisieren.

Viele Silikate werden hierbei in so geringer Menge und nur am Anfang der Abkühlung ausgeschieden, daß ihre mikroskopische Untersuchung und Bestimmung unmöglich ist.

Natürlich ist aber diese Methode der einzige Weg, um über die Löslichkeitsverhältnisse Aufschluß zu bekommen, und das ist ja eine der wichtigsten, nächstliegenden Aufgaben, wenn auch das vollständige Verwerfen der Bodenkörpermethode ist meines Erachtens nicht angezeigt ist.

So bietet die hydrothermale Silikatsynthese eine Reihe von Schwierigkeiten dar. Sie sind die Ursache, daß wir über die Stabilität der erhaltenen Mineralien nichts sicheres wissen; sie sind auch die Ursache, daß Kristallisationen sehr oft nicht reproduzierbar sind, trotzdem wir die gleichen äußeren Bedingungen (gleiche Bruttozusammensetzung) herstellen. Immerhin darf uns das nicht davon abhalten, die Untersuchungen fortzusetzen; und eine große Zahl weiterer Versuche kann oft die Unsicherheit in Wahrscheinlichkeit umwandeln und uns so wenigstens eine ganz vorläufige Orientierung über die Existenzfelder geben.

Wir sollten uns jetzt noch die Frage stellen, inwiefern die Erscheinungen geändert werden, wenn über die kritische Temperatur des Wassers erhitzt wird. Darüber gibt die Arbeit von G. W. MOREY und P. NIGGLI, Z. anorg. Chem. **83** (1913), 369, Auskunft.

Die meisten Silikate sind im Wasser schwerlöslich, sie werden prinzipiell einem *P-Q*-Typus (II. Typus in jener Arbeit) angehören.

Wir haben aber schon darauf hingewiesen, daß nicht alle Bodenkörper, die wir bei der hydrothermalen Silikatsynthese brauchen, schwerlöslich sind. Es ist bekannt, daß Alkalisilikate und zum Teil

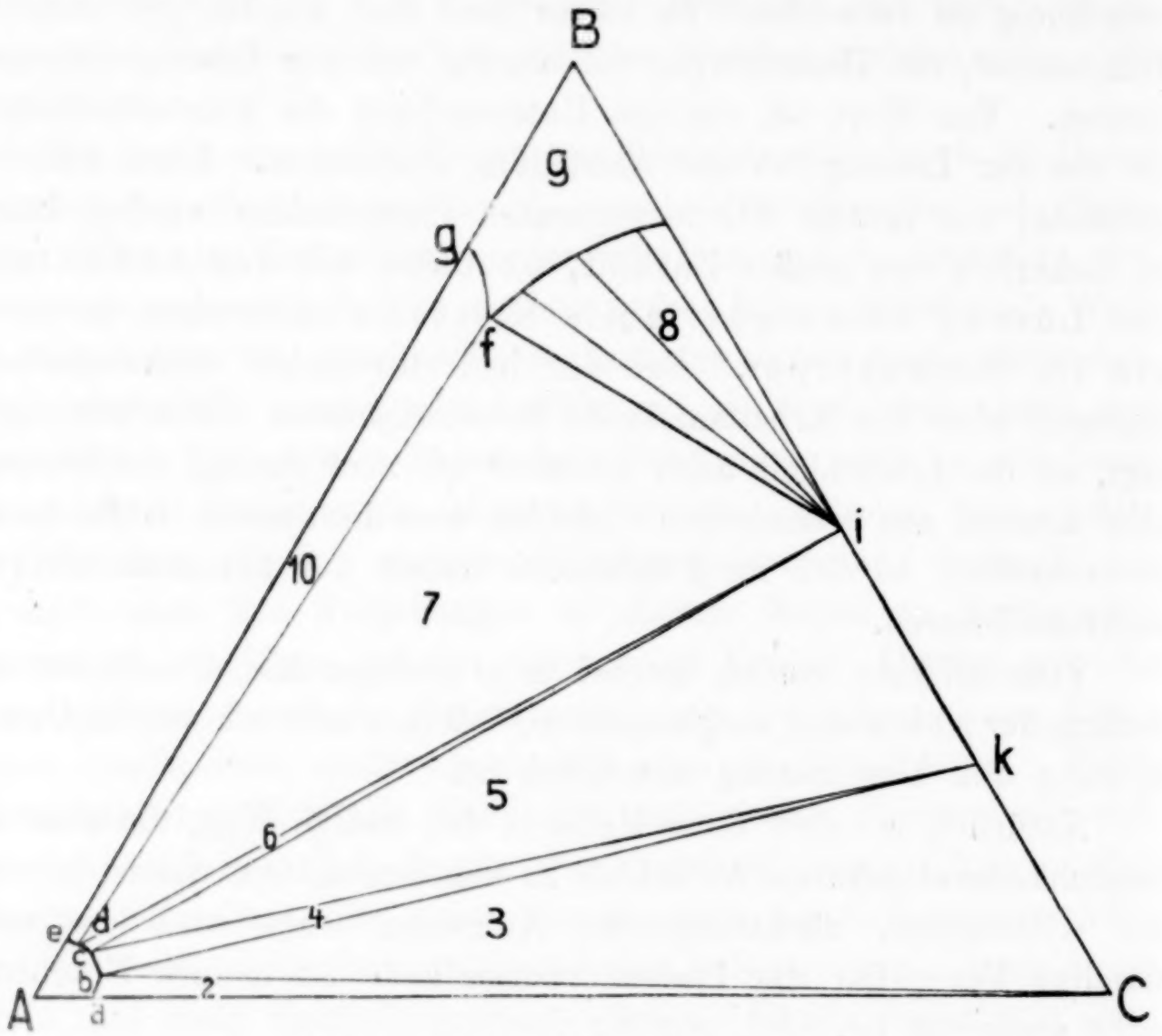


Fig. 2. Theoretisches Diagramm.

Aluminate in Wasser sich leicht lösen. Systeme mit reichlichen Mengen von Alkalien werden daher entweder keinem *P-Q*-Typus angehören, oder die gesättigten kritischen Lösungen würden erst bei sehr hohen Temperaturen zu finden sein.

Wir wollen ein ternäres ideales System betrachten. Die eine Komponente *A* ist Wasser, von den beiden anderen amorph eingeführten Bestandteilen *B* und *C* ist *B* relativ leichtlöslich *C* schwerlöslich. Zwei schwerlösliche Verbindungen $[B_n C_m]$, $[B_{n1} C_{m1}] = V_1$ und V_2 seien existenzfähig. Bei einer bestimmten Temperatur oberhalb der kritischen Temperaturen des Wassers und der ersten gesättigten Lösungen von *B*, V_1 und V_2, sowie bei einem bestimmten Druck, kann ein Diagramm Geltung haben, dessen prinzipielle Eigenschaften die Fig. 2 zeigt.

$a\,b$ ist die Löslichkeitsisotherme von kristallisiertem C als Bodenkörper (in fluidem Lösungsmittel),

$b\,c$ dasselbe für V_1,

$c\,d$ für V_2.

In B-reichen Systemen ist noch kein kritischer Endpunkt erreicht, es existiert daher entweder gasförmige Lösung + flüssige Lösung oder flüssige Lösung allein. Wir wollen nun untersuchen, was geschehen sollte, wenn wir irgend ein System A_m, B_n, C_0 so lange bei dieser Temperatur und diesem Druck halten könnten, bis vollständiges Gleichgewicht eintritt.

Das System habe eine Zusammensetzung innerhalb $A\,a\,b\,c\,d$, eine ungesättigte fluide Lösung entsteht.

2.[1] Neben gasförmiger Lösung zwischen a und b findet sich als Bodenkörper $[C_{\text{krist.}}]$.

3. Endzustand = gasförmige Lösung b. B und V_1 als Bodenkörper.

4. Gasförmige Lösung zwischen c und b. V_1 als Bodenkörper.

5. Gasförmige Lösung c. V_1 und V_2 als Bodenkörper.

6. Gasförmige Lösung zwischen d und c. V_2 als Bodenkörper.

7. Gasförmige Lösung d, flüssige „Schmelze“ f, V_1 als Bodenkörper.

8. flüssige „Schmelze“ von f bis h, dazu V_1 als Bodenkörper.

9. Flüssige „Schmelze“.

10. Gasförmige Lösung und flüssige „Schmelz“lösung.

Die ursprüngliche Bodenkörpermasse sollte also in 2., 3., 4., 5., 6. ganz umkristallisiert sein. Sind die Systeme B reicher, so sind die Kristallisationsbedingungen erschwert, man findet dann entweder nur eine wasserglasähnliche Masse oder noch vereinzeltes $[V_1]$ darin.

Die Erfahrung lehrt uns, daß etwas Ähnliches tatsächlich eine häufige Erscheinung bei Silikatsynthesen ist. Je alkalireicher die Ausgangsprodukte um so weniger Kristallisationen finden im allgemeinen statt. Wenn man nach der Abkühlung die Produkte untersucht, so findet man dann entweder eine oft übersättigte wasserglasartige Lösung oder eine gelartige, wasserabsorbierende, amorphe Masse, in der nur selten vereinzelte Kristalle sich vorfinden. Diese Erfahrung hat z. B. auch E. Baur im System $K_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$ gemacht.

Resümieren wir kurz:

Die hydrothermale Silikatsynthese sucht diejenigen Mineralien zu erhalten, die bei hohen Temperaturen Boden-

[1] Die Zahlen beziehen sich auf die numerierten Felder in Fig. 2.

körper einer wässerigen Lösung sind. Die gesuchte Paragenese ist eine gewöhnliche Löslichkeitsparagenese; der Druck dient nur dazu, das System in dem gewünschten Zustand zu erhalten. Die Löslichkeit der Silikate in Wasser in der Gegend von 350—500° ist im allgemeinen noch gering. Dieser Umstand erschwert die Untersuchung der Kristallisationsprodukte, die nur beim Abkühlen der Lösung entstehen. Die Bodenkörperprodukte sind meistens nicht als einheitliche Ausfällungskrisallisation aufzufassen, sondern entsprechen partiellen Umsetzungen und Lösungen in der ursprünglichen amorphen Masse. Metastabile Kristalle sind daher zu erwarten.

Über die wirkliche Stabilität oder über die Art der Existenzfelder können nur weitere sehr ausgedehnte Untersuchungen mit verschiedenen Ausgangskörpern (bei gleicher chemischer Bruttozusammensetzung) Aufschluß geben.

Im folgenden soll über einige Versuche berichtet werden, die ich im Sommer 1912 in Zürich ausführte. Wir haben in der schon mehrfach erwähnten Bibliographie die Gründe auseinandergesetzt, die uns dazu bewogen haben, alle die bis jetzt vorgenommenen Untersuchungen als bloß vorläufig und orientierend anzusehen. Wir zeigten auch, wie es wünschenswert ist, auf exakterer Grundlage weiterzuarbeiten. Meine Untersuchungen, die mich in das Gebiet der hydrothermalen Silikatsynthesen einführten, sind vollständig nach dem einfachen Arbeitsverfahren durchgeführt worden. Sie geben somit über die wirkliche Stabilität der erhaltenen Mineralien keinen eindeutigen Aufschluß. Dennoch scheint mir eine Publikation wünschenswert, weil ein interessantes Mineral erhalten wurde und weil die Versuche über die Einwirkung des Eisens der Stahlbomben Anhaltspunkte geben.

Herr Prof. Dr. E. Baur stellte mir in liebenswürdiger Weise seinen Apparat zur Verfügung. Das Arbeitsverfahren war genau dasselbe, wie es von E. Baur[1] seinerzeit beschrieben wurde. Ich hatte eigentlich anfänglich die Absicht, die Bildungsbedingungen der Chloritoide und des Staurolithes aufzusuchen (FeO, Al_2O_3, SiO_2, H_2O). Verschiedene Zufälle führten mich dann dazu, statt FeO: Fe_2O_3 als Komponente zu wählen. Von E. Baur sind eine Reihe von Versuchen im System K_2O, Al_2O_3, SiO_2, H_2O gemacht worden, die eine gute

[1] E. Baur, *Z. anorg. Chem.* **72** (1912), 120.

Orientierung über die bei 450° auftretenden Phasen geben. Seine Versuche, wie auch die meinen, wurden in Stahlzylindern ohne Platinierung ausgeführt. Hierbei geht immer etwas Fe‴ in Lösung. Es schien nun von Interesse, den Einfluß größerer Mengen Fe_2O_3 auf Alkalialuminat-Silikatsysteme zu untersuchen. Bei der einfachen Versuchsanlage konnte es sich natürlich nur um eine erste Orientierung handeln. Die Temperatur wurde auf ca. 450° gehalten und für die annähernd gleiche Amperezahl nur einmal gemessen. Die Wassermenge und damit der Druck variierte etwas, ohne daß ein bestimmter Einfluß wahrgenommen werden konnte. Die eingewogene Bodenkörpermasse befand sich in Silbertiegeln im Stahlzylinder. Als Edukte wurden benutzt amorphes SiO_2, amorphes Kalialuminat, Kalisilikat, Aluminiumhydroxyd und Eisenhydroxyd. Die mir von Prof. E. Baur zur Verfügung gestellten Analysen befinden sich auf Tabelle 1 zusammengestellt. Etwas CO_2 befand sich sowohl im Aluminat wie im Silikat.

Tabelle 1.

Angewandte Substanzen (Gewichtsprozente).

	A Reines SiO_2	*B* Kalialuminat	*C* Eisen-hydroxyd	*D* Al-hydroxyd	*E* Kali-silikat
SiO_2	80.30	—	—	—	34.17
Al_2O_3 . . .	2.48	33.35	—	64.2	—
Fe_2O_3 . . .	(SpurCa,Fe,Mg)	—	75	—	—
K_2O	—	51.01	—	—	52.12
$(H_2O + CO_2)$. Glühverlust .	17.22	15.69 davon bei 110° 9.24	25	35.8	13.71
	100.00	100.05	100	100.0	100.00

Vom mineralogischen Standpunkte aus schien eigentlich ein System K_2O, Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2, H_2O wenig aussichtsreich, da Fe_2O_3 führende Kalisilikate in der Natur selten sind. Das ständige Fe_2O_3-Mineral war dann auch Hämatit und nur bei gewissen Konzentrationen trat ein unerwartetes Mineral: Kaliägirin auf, das die ganze Untersuchung interessant gestaltete. Die erhaltenen identifizierbaren Mineralien sind:

Hämatit, Kaliägirin, Orthoklas und Kalinephelinhydrat. Sie mögen zuerst beschrieben werden:

Hämatit tritt oft in sehr schönen, sechsseitigen, dunkelbraunen Blättchen von sehr hohem Brechungsindex auf. Die Blätt-

chen gleichen denen in den Feldspaten des Sonnenstein vollkommen, die Identität ist zweifellos.

Kaliägirin. Das Mineral mit dem größten Kristallisationsbestreben zeigt folgende Erscheinungsweise. Sehr dünne lange Prismen und Nädelchen mit spitzen Terminalflächen. Sehr häufig büschelförmig vereinigt. Die Messung des größten Kristalles ergab: Länge 0.38 mm, Breite 0.06 mm, Dicke weniger als 0.003 mm. Die Figur 3 gibt ein einfaches Bild der Kristallform.

Stärkere Doppelbrechung im Zentrum deutet oft darauf hin, daß die Breitseite des schilfartigen Kristalles nicht aus einer einzigen Fläche, sondern einem Pinakoid

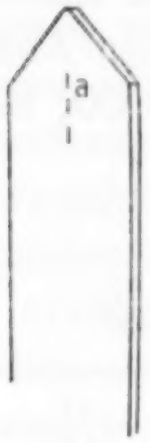


Fig. 3.



Fig. 4.

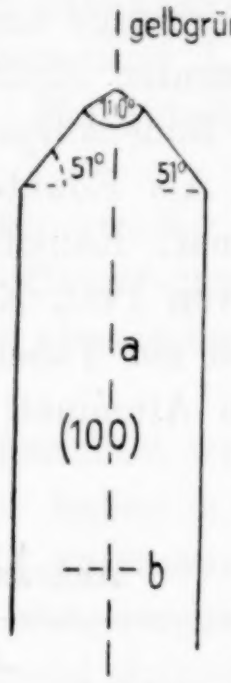


Fig. 5.

Kaliägirin.

und Prismenflächen besteht. Der Grundriß, der natürlich nicht direkt gesehen werden kann, müßte dann ungefähr folgende Form haben (Fig. 4).

Infolge der eigentümlichen Ausbildungsweise kann nur die Breitseite optisch gut untersucht werden. Die Figur 5 zeigt die optischen Verhältnisse.

$$\left.\begin{array}{l}\beta \text{ etwas größer als } 1.800\\ \alpha \text{ etwas kleiner als } 1.800\end{array}\right\} n \leqq 1.800$$

Spitze Bisektrix ist a, optisch negativ. a in der Längsrichtung. Der Achsenwinkel ist ziemlich groß. Die Auslöschung ist gerade. Die Form läßt sich deuten als (100) mit (110) und (010) sowie Terminalflächen *hhk* oder *hkl*. $b \perp$ zu (010).

Die Farbe ist leicht gelbgrün mit schwachem Pleochroismus $a > b$. Die Auslöschung auf (010) scheint ebenfalls gerade zu sein, doch ist man oft wegen der Kleinheit der Kristalle unsicher, ob die Auslöschung nicht mit $1-2^0$ schief ist. Größere Auslöschungsschiefe ist nicht vorhanden. Die Doppelbrechung in (100) ist ziem-

lich hoch und wird auf etwa 0.02—0.03 geschätzt. Alle diese Angaben stimmen auf Ägirin. Besonders ist auch die Form mit den ein oder zwei spitzen Endigungen und der flachprismatischen Ausbildung für Ägirinmineralien charakteristisch. Die Kristalle werden durch HCl nicht angegriffen. Eine chemische Analyse konnte wegen der Kleinheit der Kristalle und der Verunreinigungen nicht vorgenommen werden. Allein die Variation der Versuche zeigt uns deutlich, was für Komponenten darin vorkommen müssen.

Die Tabellen 2 und 3 beweisen, daß das besagte Mineral nur bei hohem Fe_2O_3-Gehalt, relativ hohem Kieselsäuregehalt und hohem K_2O-Gehalt auftritt. Sehr instruktiv sind die drei Versuche 21, 14 und 15. Bei allen dreien ist die Molekularprozentzahl des $Fe_2O_3 = 8—9$. Nur in 21 tritt Ägirin in bedeutenden Mengen auf, dort ist der K_2O-Gehalt am größten, der Al_2O_3-Gehalt am kleinsten. Das Mineral muß also ein $K_2OFe_2O_3$-Silikat sein, und zwar läßt sich zeigen, daß die größte Wahrscheinlichkeit dem Silikat:

$$K_2O,\ Fe_2O_3,\ 4SiO_2 = KFeSi_2O_6$$

zukommen muß. Um sicher zu sein, daß nicht etwa Na_2O vorhanden ist, wurde das Produkt von Versuch 9 = Hämatit, Kaliägirin, Kalinephelinhydrat, Orthoklas + amorphe Reste analysiert. H. S. Washington danke ich herzlich für die Analyse, sie ergab:

	Produkt von Versuch 9	Eingewogene Menge wasserfrei berechnet
SiO_2	39.52	38
TiO_2	nichts	—
Al_2O_3	17.02	17
Fe_2O_3	21.22	21
MgO	0.11[1]	?
CaO	0.17[1]	?
Na_2O . .	nichts, höchstens Spur	—
K_2O	21.03	24
H_2O	0.84	—
	99.91	100

Na_2O konnte nicht in wägbarer Menge nachgewiesen werden. Berechnet man das Ergebnis auf die vier vorhandenen Mineralien, so ergibt sich:

or	= 13.34	
K ne	= 45.19	(wasserfrei berechnet)
K äg	= 28.16	
hm	= 12.16	
	98.85	

Rest (H_2O, CaO, MgO)

[1] Verunreinigungen des Aluminats und des SiO_2.

Das stimmt sehr gut mit den beobachteten Mengeverhältnissen überein, wobei allerdings berücksichtigt werden muß, daß nicht alles umkristallisiert ist.

Es scheint mir somit zweifellos nachgewiesen, daß das Mineral sowohl in optischer wie in chemischer Beziehung ein Ägirin sein muß, und zwar ein reiner Kaliägirin. Dieses Ergebnis ist in vielen Beziehungen ein sehr wichtiges und interessantes. Das Silikat $KFeSi_2O_6$ in Agirinform ist meines Wissens noch nie dargestellt und in reiner Form in der Natur noch nie mit Sicherheit nachgewiesen worden. Soweit mir die Literatur zugänglich ist, fand ich auch keine Angaben über rein hydrothermale Bildung von Natronägirin. J. Königsberger[1] aber beobachtete bei hydrothermaler Behandlung eines Obsidianes die Bildung eines Ägirinaugites, so daß, bei Fehlen des RO, die Entstehung reinen Ägirines nicht weiter überrascht. Natronägirin wurde von W. C. Brögger und J. H. L. Vogt[2] neben Nephelin aus dem Schmelzfluß dargestellt.

Bäckström[3] schmolz SiO_2, Fe_2O_3, Na_2CO_3 im gewünschten Verhältnis zusammen und erhielt ein ägirinartiges Mineral.

Z. Weyberg[4] erhielt bei Dunkelrotglut aus einem Gemisch von SiO_2, $Fe(OH)$, Na_2CO und NaCl ein Silikat von der Zusammensetzung $2SiO_2 . Fe_2O_3Na_2O$. Schilfartige, prismatische Kristalle mit a in der Längsrichtung und deutlich wahrnehmbaren Pleochroismus deuten auf eine ägirinähnliche Form hin.

Die natürlichen Agirine zeigen im allgemeinen nur einen geringen Kaligehalt. Einige Analysen seien hier zusammengestellt.

Tabelle 1 a.

	Ägirin Langesundfjord	Ägirin Baneros	Ägirin Kangerdluarsuk	Ägirin Magnet Core
SiO_2	50.25	51.60	52.20	51.41
Al_2O_3	1.22	1.92	5.35	1.82
Fe_2O_3	22.07	26.29	28.15	23.30
FeO	8.80	4.20	0.64	9.45
MnO	1.40	—	0.54	—
CaO	5.47	4.25	2.19	2.03
MgO	1.28	1.15	1.45	0.31
Na_2O	9.29	8.89	10.11	11.88
K_2O	0.94	1.05	0.34	Spur
H_2O	—	0.56	—	—
	100.72	99.91	100.99	100.20

[1] Joh. Königsberger und W. J. Müller, *Centralbl. f. Min.* **1906**, 358.

[2] W. C. Brögger, Die Gesteine des Kristianiagebietes 1894, I, S. 184.

[3] Bäckström, *Bull. soc. min. Paris* **1893**, 16. 130.

[4] Z. Weyberg, *Centralbl. f. Min.* **1905**, 717.

Daß aber das Molekül $KFeSi_2O_6$ im Verhältnis zum Molekül $NaFeSi_2O_6$ oft in beträchtlichen Mengen in alkalischen Pyroxenen und Hornblenden zugegen ist, zeigen z. B. die Analysen eines Pyroxenes von Ticchiena (Italien) von H. S. Washington, sowie die Analyse einer gewöhnlichen metamorphen Hornblende der Tremola (Gotthardgebiet) durch L. Hezner.

Tabelle 1 b.

	Augit Ticchiena	Hornblende Tremola
SiO_2	45.46	42.73
TiO_2	2.85	1.37
Al_2O_3	6.47	22.73
Fe_2O_3	6.62	3.17
FeO	5.64	7.62
MnO	0.15	—
MgO	12.72	8.59
CaO	20.17	9.64
Na_2O	0.72	2.18
K_2O	0.65	0.98
H_2O	—	1.03
	100.45	100.04
Berechnet als	$(Mg, Fe)(Al, Fe)_2SiO_6 = 21.00$ $CaMgSi_2O_6 = 62.21$ $CaSiO_3 = 8.35$ $(Na, K)FeSi_2O_6 = 9.00$	$17\,Ca(MgFe)_3(SiTi)_4O_{12}$ $19(MgCa)_3Al_4Si_2O_{12}$ $20(NaK)(AlFe)Si_2O_6$

Während in Eruptivgesteinen das Molekül $NaAlSi_2O_6$ ebenfalls häufig in Augit und Hornblenden vorhanden ist, ist der Leucit die gewöhnlichste Form von $KAlSi_2O_6$.

Hautefeuille[1] gelang es reinen Eisenleucit, also $KFeSi_2O_6$ durch Schmelzen der Bestandteile in Kaliumvanadat darzustellen. Die Kristalle sind, wie die des Leucites, pseudokubisch.

Durch die Darstellung des Kaliägirins ist nun ein Konnex zwischen der Leucitform und der Amphibol-Pyroxenform der Silikate $R'R'''Si_2O_6$ hergestellt. $KFeSi_2O_6$ kristallisiert aus vanadathaltigem Schmelzfluß als Eisenleucit aus, bei gewöhnlichen hydrothermalen Bedingungen entsteht Kaliägirin. Die Ursache des Fehlens von reinem Kaliägirin in der Natur ist, soweit wir bis jetzt Schlüsse ziehen können, eine doppelte. Es ist bekannt, daß in alkalireichen RO-armen Magmen in der Hauptsache Na_2O über K_2O dominiert. Alkalisch und Fe_2O_3-reich, aber arm an RO, sind insbesondere die Natronägirin führenden Foyaite, Urtite und Lujaurite. Alle sind Na_2O-reich. K_2O-reiche Gesteine zeigen immer größere Mengen

[1] Hautefeuille, *Compt. rend.* **90** (1880), 313. 378.

von MgO und CaO; aus ihnen bilden sich daher Leucit und gewöhnlicher Augit. K_2O zeigt ferner im Magma größere Vorliebe[1] mit MgO in das Biotitmolekül zu gehen, als mit Fe_2O_3 Kaliägirin oder Eisenleucit zu bilden. Der Grund dazu wird in der Löslichkeit liegen.

Die zwei Gründe: das Fehlen stark prepotassischer RO-armer und Fe_2O_3-reicher Magmen und die größere Affinität des K_2O zu MgO als zu Fe_2O_3 sind wahrscheinlich wieder ihrerseits miteinander

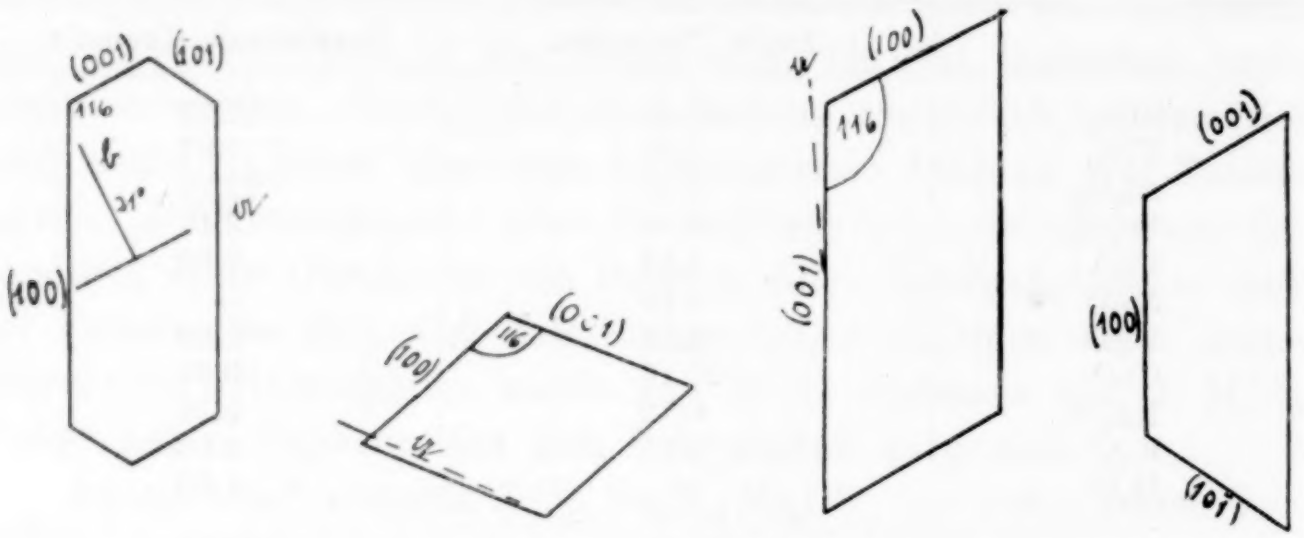


Fig. 6. Orthoklas.

verbünden, indem die Löslichkeitsverhältnisse die Differentiation regulierten. Das Fehlen des reinen Kaliägirins in der Natur beruht somit nicht auf einer Nichtexistenz dieser Form, sondern ist die Folge der Löslichkeitsverhältnisse in kombinierten Magmen.

Der Orthoklas wurde mit den von E. Baur erhaltenen und von F. Becke beschriebenen Präparaten verglichen und identisch gefunden.

$n \leq 1.520$. Zwillinge und wandernde Auslöschungsschatten nicht selten. Die nähere Beschreibung möge man bei E. Baur und F. Becke[2] nachlesen. Hier seien nur einige der häufigsten Formen abgebildet, die zugleich über die Ausbildungsweise in meinen Versuchen orientieren (Fig. 6).

Kaliumnephelinhydrat sind die optisch einachsigen, negativen, schwachdoppelbrechenden, sechsseitigen Kristallblättchen genannt worden, die ebenfalls E. Baur in seinen Versuchen erhielt. $n = 1.525$. Sie sind in HCl leichtlöslich. Eine allerdings noch etwas fragliche nephelinartige Zusammensetzung geht sowohl aus den Versuchen von E. Baur wie aus meinen Versuchen hervor.

[1] Siehe auch H. S. Washington, *Trans. Ann. Inst. Min.* **1908**, 16.

[2] E. Baur und F. Becke, Über hydrothermales Silikat. *Z. anorg. Chem.* **72** (1912), 156. 159.

Tabelle 2.

Eingeführte Substanzmengen und erhaltene Kristallisationen.

Versuchs-Nr.	Eingewogene Substanzen in g	Abgerundete Molekularproz. SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Kristallis. 1—2 Tage bei ca. 450°, in geschloss. Gefäß mit Innenvol. von ca. 18—19 ccm
—	Baur, l. c. Nr. 12	70	13	—	17	Or.
—	Baur, l. c. Nr. 8 u. 9	63	16	—	21	Or.
11	A = 0.5; B = 0.26; C = 0.2; Wasser = 6	66	10	9	14	Häm. Kaliägirin Or.
14	A = 0.34; B = 0; C = 0.15; D = 0.23; E = 0.14; Wasser = 7	65	18	8	9	Häm. Or. (?). Knephhydr.
23	A = 0.49; B = 0.51; Wasser = 4	59	16	—	25	Or. Knephhydr.
8	A = 0.74; B = 0.40; C = 0.70; Wasser = 5	59	8	19	14	Häm. Kaliäg. Or. Knephhydr.
21	A = 0.22; B = 0.2; C = 0.1 Wasser = ca. 5	57	13	9	21	Häm. Kaliäg. (Globuliten?) Knephhydr.
15	A = 0.21; C = 0.12; D = 0.2; E = 0.18; Wasser = 6	57	20	8	15	Häm. Or. + Globuliten
10	A = 0.51; B = 0.41; C = 0.28; D = 0.08; Wasser = 5.5	55	16	11	18	Häm. Kaliäg. Or. Knephhydr.
9	A = 0.48; B = 0.48; C = 0.29; Wasser = 7	53	14	11	22	Häm. Kaliäg. Globul. Knephhydr.
6	A = 0.45; B = 0.48; C = 0.27; Wasser = 6	53	14	10	23	Häm. Kaliäg. Globul. Knephhydr.
—	Baur, l. c. Nr. 65	53	34	—	13	Andalusit? Pyrophyllit?
19	A = 0.39; B = 0.42; D = 0.18 Wasser = 6	52	26	—	22	Or. Knephhydr.
27	A = 0.40; B = 0.36; C = 0.14; D = 0.22; Wasser = 5	50	25	6	19	Häm. Knephhydr. schlechte Globul.
12	A = 0.13; C = 0.1; D = 0.2; E = 0.22; Wasser = 6	50	21	8	21	Häm. Or. Knephhydr.
—	Baur, l. c. Nr. 2	49	21	—	30	Or. Knephhydr.
22	A = 0.32; B = 0.60; Wasser = 4	44	22	—	34	Or. Knephhydr.
18	A = 0.32; B = 0.37; C = 0.06; D = 0.34; Wasser = 6	43	34	3	20	Häm. Or. Knephhydr. (+? Pyrophyllit oder Kaolin)
26	A = 0.35; B = 0.67; C = 0.13; Wasser = 5	42	20	6	32	Häm. Or. Knephhydr. (Durchmischung nicht gut)
16	A = 0.32: B = 0.44; C = 0.17 D = 0.26; Wasser = 6	41	29	7	23	Häm. Or. +?
—	Baur, l. c. Nr. 70	37	35	—	28	Knephhydr.
16	C = 0.11; D = 22; E = 0.84 Wasser = ca. 6	32	9	4	55	Keine Kristallisation grüne schleimige Masse

Außer diesen sehr gut bestimmbaren Kristallen, trat im Versuch 11 eine eigentümliche Phase auf. Die nähere Untersuchung wurde leider durch ein Mißgeschick verhindert. Es scheinen hexagonale, optisch negative, Blättchen von hohem Brechungsindex n = ca. 1.61 zu sein. Sie sind in HCl löslich. Der ganze Habitus des schwach doppelbrechenden Minerales stimmt mit dem Kaliumnephelinhydrat überein, nur der Brechungsindex ist höher und auch höher als der des Natronnephelins. Die gleichen durch amorphes Eisenhydroxyd verunreinigten Kristalle scheinen übrigens auch ganz vereinzelt in 15, 9 und 26 aufzutreten. Merkwürdigerweise fanden sie sich auch in einem Versuch 24, in dem sich neben 65 Molekularprozenten SiO_2, 13 Molekularprozenten Al_2O_3 und 21 Molekularprozenten K_2O etwas scheinbar unverändertes Eisenoxydul befand. Da sind sie mit Knephelinhydrat und Orthoklas gebildet worden. Wahrscheinlich hat man es mit einer zweiten (vielleicht wasserfreien oder SiO_2-reicheren) kalinephelinartigen Phase zu tun.

Unbestimmbare Globulite und Sphärolite traten hie und da auf; in vielen Versuchen scheinen sie dem dazu besonders hinneigenden Orthoklas anzugehören. In $Al(OH)_3$-reichen Systemen dürften sie aber, der Ausbildungsweise nach, einem anderen Mineral entsprechen. Die bei gewissen Konzentrationen immer wiederkehrenden Kristalle Hämatit, Orthoklas, Kalinephelin, Kaliägirin in der Drei- oder Vierzahl müssen wir bei unseren Versuchsbedingungen als haltbar betrachten. Haltbar heißt nicht stabil sondern bloß bei gleichen Versuchsbedingungen reproduzierbar. Haltbar kann stabil sein, muß es aber nicht sein.

Über die Wertung der Versuche ist in der Einführung berichtet worden.

In den Tabellen 2 und 3 sind auch einige Experimente aus der Arbeit von E. Baur reproduziert, die sich mit unseren Daten vergleichen lassen. Die wässerige Lösung, die jeweilen zurückblieb, war alkalisch. Aus den Analysen von Versuch 9 sieht man (S. 43) sehr deutlich, daß hauptsächlich K_2O in Lösung gegangen ist, so daß sich Fe_2O_3 und Al_2O_3 in der Bodenkörpermasse relativ anreicherten.

Das ganze System besteht aus 5 Komponenten und ist eine Bodenkörpermasse neben ihrer wässerig-fluiden Lösung. Die Umwandlung des Amorphen in Kristallisiertes ist nirgends vollständig erreicht worden, hingegen zeigen die mannigfaltigsten Stadien keinen Unterschied im Mineralbestand. Wenn wir uns über die Konzen-

Tabelle 3.

Nr.	Total Fe_2O_3 Molproz. auf $\Sigma = 100$	Projektion auf die $SiO_2 . Al_2O_3 . K_2O$-Ebene			Kristallisationen T = ca. 450°; geschlossene Gefäße. V = ca. 18—19 ccm
		$SiO_2 + {}^1/_3 Fe_2O_3$	$Al_2O_3 + {}^1/_3 Fe_2O_3$	$K_2O + {}^1/_3 Fe_2O_3$	
32 Baur	0	80	8	12	Or.
11	9	69	13	17	Häm. Käg. Or.
8	19	66	14	20	Häm. Käg. Knephhydr.(Or?)
10	11	59	19	22	do.
21	9	60	16	24	do.
9	11	57	17	26	do.
6	10	57	17	26	do.
14	8	68	21	11	Häm. Knephhydr. (Or.)
15	8	60	23	17	Häm. Or
16	7	44	31	25	Häm. + [?] + Or.
12 Baur	0	70	13	17	Or.
8 „	0	63	16	21	Or.
12	8	53	24	23	Häm. Knephhydr. Or.
26	6	44	22	34	do.
27	6	52	27	21	Häm. Knephhydr. (Or.?)
23	0	59	16	25	Knephhydr. Or.
22	0	44	22	34	do.
2 Baur	0	49	21	30	do.
37 „	0	37	35	28	Knephhydr.
18	3	44	35	21	Häm. Knephhydr. Or. (?Pyrophyllit)
9 Baur	0	41	35	24	Pyrophyllit? Muskowit?
13	4	33	10	57	Keine Kristallisation
Or.	0	75	12.5	12.5	
Knephhydr.	0	50	25	25	
Käg.	16.6	72	6	22	
Häm.	100	33	33	33	

trationsverhältnisse der angewandten festen Bestandteile orientieren wollen, so ist jedem Versuch im Konzentrationstetraeder: Al_2O_3—Fe_2O_3—K_2O—SiO_2 ein Punkt zugeordnet. Die 4 Koordinaten sind die in der Tabelle 2 gegebenen Molekularzahlen. Zur Übersicht können wir die Punkte auf die Ebene Al_2O_3—K_2O—SiO_2 projizieren. Die entsprechenden Zahlen finden sich auf Tabelle 3. Die Projektion ist durch Fig. 7 wiedergegeben, wobei die sowieso in der Ebene liegenden (Fe_2O_3-freien) Zusammensetzungen durch Kreuze, die projizierten Punkte durch Kreise markiert sind.[1] Man sieht aus den Tabellen und der Projektionsfigur deutlich, daß die Bildung von Kaliägirin

[1] Versuche die Kaliägirin lieferten sind durch ausgefüllte (schwarze) Kreise markiert.

gebunden ist an hohen Fe_2O_3-Gehalt, hohen SiO_2-Gehalt, hohen Kaligehalt neben nicht sehr hohem Al_2O_3-Gehalt. Die Versuche 21, 14 u. 15 mögen daraufhin verglichen werden. Es mag auch in den Versuchen 15, 16 und 17 vielleicht ganz vereinzelt ein Kaliägirin gebildet sein, allein kaum als reproduzierbare Phase. In den Versuchen 8, 10, 11, 9, 6, 21 ist Kaliägirin jeweilen in Menge vorhanden.

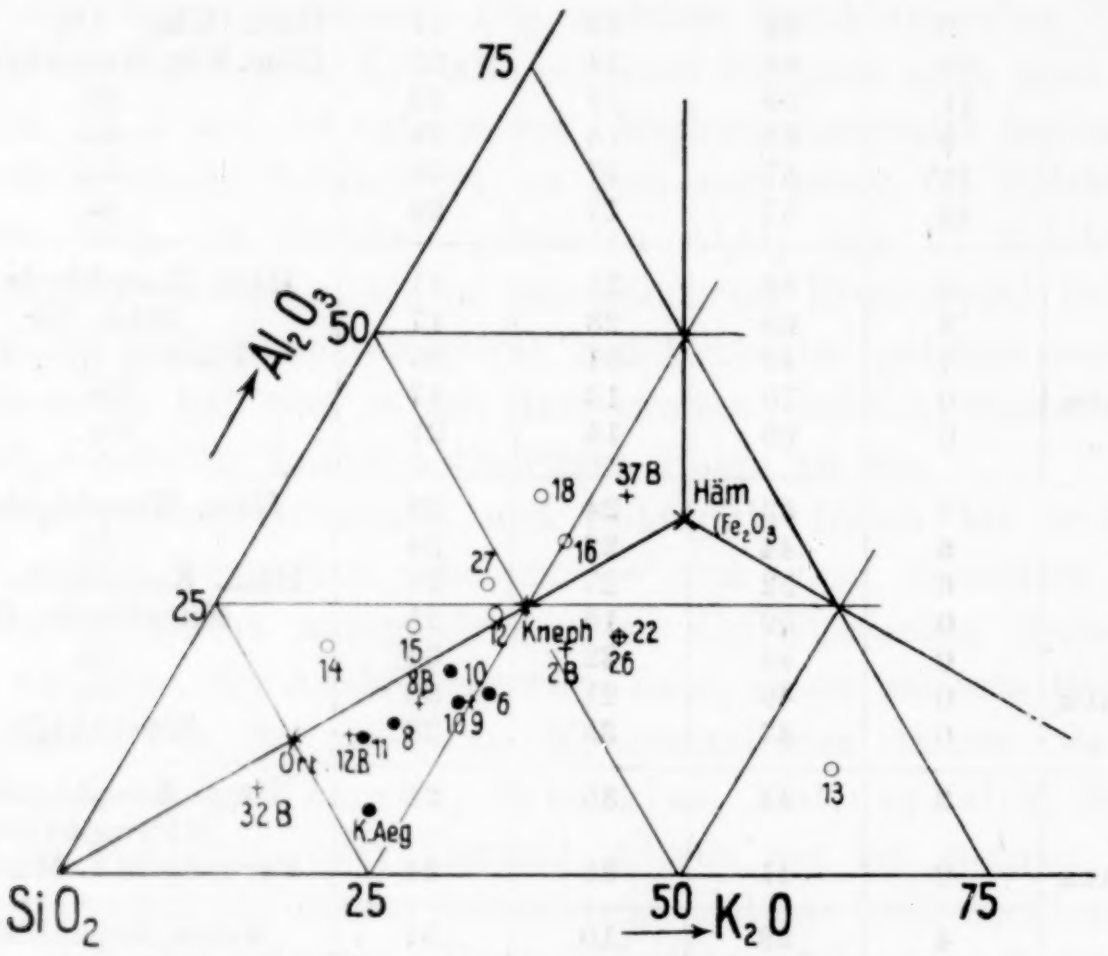


Fig. 7. Projektion der Konzentrationen in Molekularproportionen auf die SiO_2—Al_2O_3—K_2O-Ebene.

Bei wenig Fe_2O_3, oder wenig Alkalien und viel Al_2O_3 entsteht neben Orthoklas und Nephelin, oder beiden, nur Hämatit. Von Hautefeuille[1] ist auch der Eisenorthoklas $KFeSi_3O_8$ aus dem Schmelzfluß dargestellt worden. Der Liebenswürdigkeit von Prof. Cayeux verdanke ich Einsicht in die Präparate. Der mittlere Brechungsindex der kristallographisch gut beschriebenen, gelbgrünen, Eisenfeldspate ist ca. 1.60. Es scheint daher erwartet werden zu dürfen, daß schon eine geringe Beimengung von Fe_2O_3 zu Al_2O_3 die Brechungsindices steigert. Dieses konnte mit Sicherheit in unseren Versuchen nicht wahrgenommen werden. Es scheint daher bei dieser Temperatur Hämatit neben reinem Aluminiumfeldspat haltbar zu sein. Nun ist schon von Day und Allen[2] bemerkt worden, daß

[1] Hautefeuille und Perrey, *Compt. rend.* **107** (1888), 1150.

[2] Th. Day und Et. Allen, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **54** (1905), 21.

im Schmelzfluß kleine Mengen Fe_2O_3 in die ersten Kristallisationsprodukte der Feldspate eingehen. Andererseits findet man sehr oft in Feldspaten der Eruptivgesteine, parallel den Spaltrissen, Hämatit in feinen Kristallblättchen auskristallisiert. (Rote Farbe der Feldspate.) Es scheint mir hier kein eigentlicher Verwitterungsvorgang, sondern eine Entmischung des, ursprünglich in Al_2O_3 isomorph vertretenen, Fe_2O_3 vorzuliegen, und wir könnten dann vermuten, daß diese Entmischung vielleicht schon bei der Abkühlung über 450° beginnen kann.[1]

Im Vergleich mit der von E. Baur untersuchten $K_2O—Al_2O_3—SiO_2$-Paragenese läßt sich folgendes sagen. Fe_2O_3 ändert im allgemeinen den Charakter nicht. Durch die Bildung des SiO_2-reichen Kaliägrins wird die Auskristallisation des Kalinephelinhydrats gegen den SiO_2-Pol verschoben, wie wieder aus der Tabelle 3 hervorgeht. In Versuch 13 fand keine Kristallisation statt, hingegen entstand offenbar eine neue Adsorptionsverbindung, indem die gelartige Masse nach dem Versuch grün gefärbt war. Es ist dieses Verhalten in Übereinstimmung mit unseren eingangs erwähnten Ableitungen, und durch den großen Kaligehalt bestimmt.

Im System $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$ entspricht nach den E. Baurschen Versuchen dem Kalinephelinhydrat der Analcim, dem Orthoklas der Albit. Es ist dort also wohl die Paragenese Hämatit-Natronägirin-Albit-Analcim zu erwarten.

Es ist nun noch von Interesse, den Mineralbestand der hydrothermalen Synthesen mit den magmatischen Paragenesen zu vergleichen. Die Feldspate scheinen beiderorts haltbar zu sein. Weniger häufig treten auch unter hydrothermalen Bedingungen bei 450° Leucit und Natronnephelin auf. An ihrer Stelle findet man oft Analcim und Kalinephelinhydrat. Dieser Umstand ist in vollständiger Übereinstimmung mit den petrographischen Beobachtungen. Nephelin und Leucit sind sehr wenig beständige Mineralien und sehr oft umgewandelt. Die Umwandlungen fanden sicherlich häufig während der Abkühlung statt.

Oft findet man die Umwandlungen:

Na-Nephelin → Analcim (Sodalith mit HCl),
„ → Nathrolith,
„ → Hydronephelit,
„ → Muskowit (?).

[1] Siehe auch St. J. Thugutt, *Centrlbl f. Min.* 1910, 65.

Tabelle 4.

	Foyait a	Nephelin-syenit b	Ägirin-Lujaurit c	Ägirin-Lujaurit d	Tinguait e	Urtit f	Orendit g	Leucittephrit h
SiO_2	56.31	56.10	53.74	50.72	53.10	45.28	54.08	50.25
Al_2O_3	20.11	21.80	14.02	15.45	19.07	27.37	9.49	21.41
Fe_2O_3	3.93	2.26	10.63	11.82	5.57	3.53	3.19	1.71
Na_2O	8.76	9.82	9.02	10.83	9.41	17.29	1.39	5.16
K_2O	4.65	4.35	4.77	2.94	6.84	3.51	11.76	11.32
$TiO_2 + ZrO_2$	2.82	0.51	2.14	2.84	—	—	2.08	0.59
ΣRO	3.03	3.16	3.25	1.38	1.50	2.23	12.04	6.61
$\Sigma H_2O, Cl, P_2O_5$	1.41	2.11	3.40	4.66	3.98	0.40	3.50	1.60
Vorhandener Mineralbestand	Feldspat Nephelin Sodalit Ägirinaugit [Erze, Apatit Kornbl., Olivin Eudialyt]	Feldspat Nephelin Ägirin + ?	Feldspat (→ Analcim) Nephelin reiner Ägirin [Sodalit Arfvedsonit Eudialyt]	Feldspat (→ Analcim) Nephelin reiner Ägirin [Sodalit Arfvedsonit Eudialyt]			Leucit Sanidin [Biot. Amph. Ap.]	Leucit Feldspat Nephelin Ägirinaugit [Hauyn Melanit Biotit, Apatit]
Norm Siehe H. S. Washington Prof. Pag. 14 U. S. G. S. 1903			or. 28.4 ab 16.8 ne 15.3 ac 27.3 [di 4.7 mt 4.6 z 3.1]		or. 40.6 ab 5.8 ne 30.1 ac 16.2 [di 1.0 wo 2.3]	lc 16.1 ne 65.0 ac 10.5 ns 3.4 [di 3.4 wo 0.8]	q 2.2 or. 51.7 ks 4.9 ns 0.2 ac 9.2 [di 1.7 hy 16.1 diver. 8.5]	or. 30.02 an. 6.12 lc. 28.78 ne 19.31 hl. 0.35 [di 3.46 th 1.85 wo 4.64 mt 2.55 il 1.06 ap 0.34]

Tabelle 4 (Fortsetzung).

	Versuch 9 Eingew.Menge	Analyse des Produktes von 9	Versuch 10 Eingewog.Menge	Versuch 21 Eingewog.Menge	Versuch 14 Eingewog.Menge	Für die Analysen des Foyaits und der Lujaurite konsultiere:
SiO_2	38	39.52	40	41.5	48.5	M. V. Ussing, Geology Julianahaab, Copenhagen 1911
Al_2O_3	17	17.02	19.5	17	23.5	
Fe_2O_3	21	21.22	20.5	17.5	17	
Na_2O	(—)	(nichts)	(—)	(—)	(—)	Nephelinsyenit, A. Lacroix, Compt. rend. 141 (1905), 988
K_2O	(24)	(21.03)	(20)	(24)	(11)	
$TiO_2 + ZrO_2$	—	—	—	—	—	Orendit, W. Cross, A. J. of Science 4 (1897), 130
Σ RO	—	—	—	—	—	
$\Sigma H_2O, Cl, P_2O_5$	—	0.84	—	—	—	
Vorhandene Mineralien		Häm. K-Ägirin Knephhydr. Orthoklas	Häm. K-Äg. K-Nephydr. Orthoklas	Häm. K-Ägirin. K-Nephydr. (? Orthoklas)	Häm. K-Nephydr. Orthoklas	Urtit, Ramsay Kola II, Fenn. 15 (1899), 22
Norm		or. 13.34 kne 45.19 kac. 28.16 hm 12.16				Leucit-Tephrit, H.S. Washington, Roman cornmatic Region 1906, 50

Ferner:

Leucit ⟶ Orthoklas + Muskowit,
„ ⟶ Orthoklas,
„ ⟶ Orthoklas + Nephelin,
„ ⟶ Zeolith.

Diese Umwandlungen liegen bei mittleren Konzentrationen vielleicht oberhalb 400° und lassen sich dann aus den Versuchen von E. Baur leicht ersehen.

In bezug auf das Vorkommen des Leucites sei übrigens auf die bedeutende Arbeit von H. S. Washington [1] hingewiesen. Washington schreibt als Ergebnis der ausgedehnten Studien:

„Effusive conditions tend to favor, and intrusive conditions tend to check or wholly prevent, the formation of leucite in magmas from which it is chemically possible for its form. It is because of this that augite occurs more often with leucite than do hornblende or biotite. In general, the leucitoid mineral formed under intrusive conditions is the so-called pseudo-leucite, which contains a very considerable amount of soda, and which consists of a intimate mixture of orthoclase and nephelite."

Vom Natronägirin ist die Umwandlung in Analcim bekannt, die sich bei $Al(OH)_3$-Zufuhr leicht erklären läßt (entsprechend Kaliägrin ⟶ Kalinephelinhydrat).

Für unsere Versuchszusammensetzung lassen sich keine angenähert gleichen Eruptivgesteinstypen finden. Die kalireichen leucitführenden Gesteine *g* und *h* (Tabelle 4) haben beträchtliche Mengen von RO. Wohl aber gibt es einige Na-reiche Gesteine: Foyaite, Nephelinsyenite, Urtite, Ägirin-Lujaurite und Tinguaite mit hohem Fe_2O_3- und niederem RO-Gehalt. Denken wir uns $Na_2O + K_2O$ an Stelle von K_2O, so entsprechen jene Gesteine, wie aus der Tabelle 4 hervorgeht, manchen von unseren Versuchen mit dem Unterschied, daß bei uns noch ein Überschuß von Fe_2O_3 (als Hämatit) vorhanden ist. Wir dürfen diesen Vergleich mit Na-reichen Magmen durchführen, da wir vermuten dürfen, daß bei ca. 450° Orthoklas dem Albit, Kalinephelinhydrat dem Analcim entspricht.[2] Der Mineralbestand dieser peralkalischen Gesteine ist aber in der Hauptsache

Nephelin Agirin ± Feldspat

---

[1] H. S. Washington, The Formation of Leucite in igneous rocks *Journ. of Geol.* **15** (1907), 257 ff.

[2] Siehe E. Baur, l. c.

wobei Feldspat und Nephelin oft analcimisiert sind. Wiederum sind es die Mineralien Nephelin und Leucit (kalireich), die an Stelle des Analcimes und des Kalinephelinhydrats treten; im übrigen entspricht der Mineralbestand der hydrothermalen Synthees dem der magmatischen Paragenese. Aus der Vergleichung geht somit zweierlei hervor: 1. Daß unsere Mineralien vielleicht stabil sind, denn es wäre eher zu erwarten, daß, wenn labile Produkte auftreten, diese sonst bei tieferen und nicht noch höheren Temperaturen gebildet werden 2. Worauf ich besonders hinweise, daß der Mineralbestand der hydrothermalen Synthese bei 450° noch fast dem der magmatischen Paragenesen entspricht, daß nur die Feldspatstellvertreter in Analcim, Feldspat und Kalinephelinhydrat umgewandelt sind. Die Analcimisierung ist aber der erste Schritt zur Zeolithisierung. Tatsächlich sind auch die Zeolithe besonders zwischen 100 und 200° hydrothermal dargestellt worden.

Die Hämatitentmischung der Feldspate, die Analcimisierung, Zeolithisierung und Muskowitisierung der Eruptivgesteine können in manchen Fällen der hydrothermalen Umwandlung bei der Abkühlung entsprechen.

Zürich, Physik.-chemisches und Mineralogisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen 11. August 1913.

Über die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Eisen.

Von

A. Stoffel.

Mit 5 Figuren im Text.

Einleitung.

Im folgenden sollen die Ergebnisse mitgeteilt werden einiger Versuche über den Verlauf der Reaktion, welche stattfindet, wenn Eisen und Kohlenoxyd zusammengebracht werden.

Die Literatur[2] über diese bekanntlich fast gleichzeitig durch Berthelot und Mond entdeckte Reaktion ist sehr spärlich, und gibt nicht viel mehr an, als daß es ein äußerst langsamer Verlauf ist, ohne bestimmte Angaben über Temperatur- und Druckeinfluß.

Die kurze Notiz von Berthelot, welcher das Reaktionsprodukt selbst nicht in Händen gehabt hat, gibt nur an, daß er bei 40—50° am meisten Eisen im Dampfe bekam; aber auch die beiden Publikationen von Mond über diesen Gegenstand enthalten nichts Bestimmtes über den Einfluß der Temperatur und des Druckes.

Für die Darstellung des Reaktionsproduktes, das Eisenpentacarbonyl $Fe(CO)_5$, arbeitete er auf folgende Weise: Ein Rohr, welches etwa 100 g Eisen, aus Eisenoxalat durch Erhitzen und Reduzieren hergestellt, enthielt, wurde mit Kohlenoxyd gefüllt, und so lange mit dem Kohlenoxyd enthaltenden Reservoir in Verbindung gelassen, bis sich eine genügende Menge der Verbindung gebildet hat. Dann

---

[1] Siehe auch: *Chem. Weekbl.* **1911**, 722 und Orig. Comm. Eighth Intern. Congress of appl. Chemistry, Vol. II, p. 225.

[2] Moissan, Traité de Chim. Min., Vol. IV, p. 393 gibt folgende Literaturübersicht: Berthelot, *Compt. rend.* **112** (1891), 1343; *Bull. Soc. Chim.* [3] 7 (1892), 434. — Mond und Quincke, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24** (1891), 2248. — Mond und Langer, *Journ. Chem. Soc.* **59** (1891), 1090; *Bull. Soc. Chim.* [3] 8 (1892), 294. — Guntz, *Compt. rend.* **114** (1892), 115; *Bull. Soc. Chim.* [3] 7 (1892), 281. — Roscoe und Scudder, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24** (1891), 3843. — v. Breukeleven en Ter Horst, *Rec. Pays-Bas* **19**, 27. — Garnier, *Compt. rend.* **113** (1892), 189. — Perreirada Silva, *Bull. Soc. Chim.* [3] (1896), 1835; *Chem. News* **67** (1893), 94.

wird auf 120° erwärmt, und das Eisenpentacarbonyl bei dieser Temperatur in einem Kohlenoxydstrome abdestilliert.

Er bekam so in 24 Stunden nur etwa 1 g aus 100 g Eisen. Auch Erhöhung des Druckes bis 10 Atmosphären gab keine Erhöhung der Ausbeute.

Weitere Angaben über diese Reaktion enthält die Literatur nicht. Versucht man nun das Eisencarbonyl durch Leiten von Kohlenoxyd über Eisen herzustellen, so ist das Auffallende bei dieser Reaktion, daß man, bei welcher Temperatur man auch arbeitet, immer nur sehr geringe Mengen Eisen im Dampfe bekommt, so daß die Darstellung dieser Verbindung immer eine zeitraubende Arbeit ist.

Auch eine vor einigen Jahren erschienene Arbeit Dewar und Jones',[1] welche die chemischen und physischen Eigenschaften des Eisencarbonyls am eingehendsten studiert haben, gibt nur an, daß die Darstellung immer eine sehr mühsame war; über die Reaktion selbst werden aber keine Mitteilungen gemacht.

Nun verläuft die Reaktion bei Zimmertemperatur schon mit meßbarer Geschwindigkeit, während Dissoziation erst bei höheren Temperaturen auftritt; auch ist die Volumenverringerung sehr erheblich, weil aus 5 Molekülen Kohlenoxyd 1 Molekül $F(CO)_5$ entsteht.

Es sollte also jedenfalls ein Gebiet von Temperatur und Druck bestehen müssen, innerhalb welches das Zusammenbringen von Eisen und Kohlenoxyd leicht und schnell zu größeren Konzentrationen von Eisencarbonyl im Dampfe führt, und welches also für die Darstellung am geeignetsten wäre.

Ob ein solches Gebiet besteht, ist auch jetzt nicht mit Sicherheit zu sagen; wohl aber folgt aus dem unten beschriebenen Versuche, daß es sich hier um eine eigentümliche hemmende Wirkung handelt, welche die Einwirkung des Kohlenoxyds auf Eisen außerordentlich erschwert, und jedenfalls zum größten Teil Ursache ist der Trägheit dieser Reaktion.

Arbeitsweise und Versuchsmaterial.

Das Eisen für diese Versuche wurde nach der Vorschrift Monds aus Eisenoxalat hergestellt, welches zunächst durch Erhitzen in Oxydul übergeführt, dann im Wasserstoffstrome reduziert wurde. Das Eisen befand sich dabei in einem etwa 125 ccm fassenden Kölbchen mit einem bis zum Boden gehenden Rohre für die Ein-

[1] *Proc. Roy. Soc.* **76** (1905), 558.

leitung des Wasserstoffes, dasselbe Kölbchen, in welchem nach beendeter Reduktion die Einwirkung des Kohlenoxyds studiert wurde. Die Temperatur der Reduktion war etwa 400°.

Kohlenoxyd wurde aus Ameisensäure und Schwefelsäure hergestellt, durch alkalische Pyrogallollösung gewaschen und durch Chlorcalcium getrocknet; durch Kupferchlorürammoniak wurde es bis auf einen 0.2—0.3 Volumproz. betragenden Rest absorbiert.

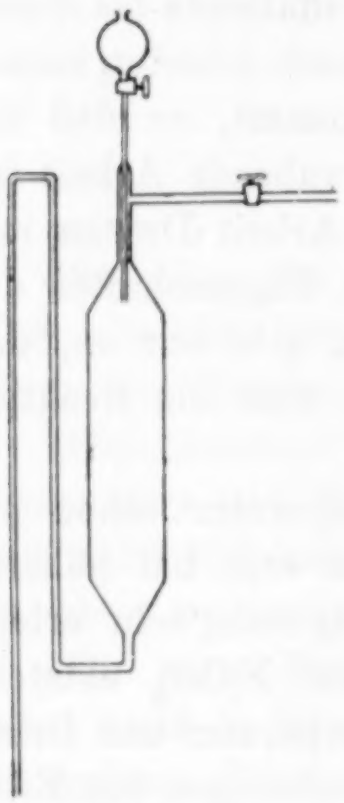


Fig. 1.

Der von mir benutzte Apparat bestand nun zuerst aus dem Entwickelungsgefäß für Kohlenoxyd, von etwa 400 ccm Inhalt, und mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt. Es war so eingerichtet (siehe Fig. 1), daß oben Ameisensäure eintropfen konnte, während unten die ausgebrauchte Säure entlassen wurde; ein Auseinandernehmen des Apparates wurde dadurch vermieden. Auch war es ganz aus Glas hergestellt, ohne Kautschukstopfen oder Verbindungen. Darauf folgte ein kleiner Gasbehälter und zwei Waschflaschen mit alkalischer Pyrogallollösung, ein Chlorcalciumrohr, dann eine Bürette mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit, und schließlich das Kölbchen mit Eisen. Auch bei der Verbindung dieser Teile des Apparates wurde kein Kautschuk gebraucht; alles war mittels Glasröhren aneinander geschmolzen.

Es wurde nun folgendes bestimmt:

A. Geschwindigkeit der Aufnahme des Kohlenoxyds durch Eisen bei Temperaturen bis 100° bei konstantem Drucke (760 mm Hg).

B. Einfluß des Druckes auf diese Aufnahmegeschwindigkeit.

C. Adsorption des Eisenpentacarbonyls durch Eisen.

D. Gleichgewicht zwischen Eisen, Kohlenoxyd und Eisencarbonyl.

E. Einfluß des Druckes auf dieses Gleichgewicht.

Für diese Bestimmungen war es nötig, neben der aufgenommenen Menge Kohlenoxyd, welche direkt durch Ablesen an der Bürette bestimmt wurde, auch die Konzentration des gasförmigen Eisencarbonyls zu bestimmen.

Dafür gibt es zwei Methoden.

Die erste, welche schon von BERTHELOT angewandt wurde, be-

steht darin, daß man ein gemessenes Volumen Eisencarbonyl enthaltendes Kohlenoxyd durch ein erhitztes Glasrohr leitet. Das Eisencarbonyl zersetzt sich dabei vollständig und das Eisen setzt sich in Form eines Spiegels auf das Rohr ab; arbeitet man bei 270 bis 300°, so besteht dieser Spiegel aus nahezu reinem Eisen, 90—95 %. Bei orientierendem Versuche kann man also aus der Gewichtszunahme des Rohres direkt das Eisencarbonyl im Dampfe berechnen; bei genauen Bestimmungen muß aber das Eisen in Säure gelöst und als Oxyd bestimmt werden.

Hat man aber ein Gemisch von Eisen, Kohlenoxyd und Carbonyl im Gleichgewichte, und muß jetzt die Konzentration des Carbonyls bestimmt werden, so kann diese Methode nur dann gebraucht werden, wenn beim Leiten des Kohlenoxyds über Eisen die Reaktion so schnell geht, daß immer Gleichgewicht bestehen bleibt. Ist dieses nicht so, geht, wie es meist der Fall ist, die Einstellung des Gleichgewichtes sehr langsam, und auch, wenn es nötig ist, auf einem bestimmten Zeitpunkte die Konzentration zu bestimmen, so ist obige Methode nicht anwendbar. Auch bei höheren Drucken ist sie schwer auszuführen.

Ich habe mich deshalb für derartige Fälle einer anderen Methode bedient, welche zwar weniger genau ist, aber den Vorzug hat, daß man auf jedem Zeitpunkte sofort die Konzentration bestimmen kann, welcher auch der Druck sei.

Diese Methode besteht darin, daß man das Kölbchen, nachdem eine gewisse Menge Kohlenoxyd absorbiert ist, und die Konzentration des Carbonyls im Dampfe bestimmt werden soll, verbindet mit einer etwa 2 Liter fassenden Flasche, welche vorher evakuiert ist. Offnet man nun den Hahn, welcher Kölbchen und Flasche verbindet, so strömt der größte Teil der im Kölbchen befindlichen Gasmasse in der Flasche über, wo das Eisencarbonyl durch Einlassen von etwas Königswasser zersetzt und als Eisenoxyd bestimmt werden kann.

Ein Wattepfropfen im Verbindungsrohr verhinderte ein mechanisches Mitführen von Eisenteilchen in der Flasche vollständig, während aus dem an einem Manometer abgelesenen Druckunterschied in der Flasche, vor und nach dem Offnen des Hahnes, leicht die Korrektion berechnet werden kann für die im Kölbchen bleibenden Gasreste.

Bei niederen Temperaturen ist diese Methode, sowohl bei geringen als auch bei größeren Konzentrationen mit keinerlei Fehler behaftet, weil das adsorbierte Carbonyl nur langsam verdampft, und

wenn man nur darauf achtet, daß der Hahn nicht zu lange geöffnet bleibt, was leicht am Manometer wahrgenommen werden kann.

Bei größeren Konzentrationen und bei höheren Temperaturen kann aber leicht, wenn der Verbindungshahn nur etwas zu lange geöffnet bleibt, das adsorbierte Carbonyl einfach in der Flasche überdestillieren, so daß die Resultate viel zu hoch ausfallen.

Die höchsten von mir gefundenen Zahlen stimmen aber gut überein mit den Werten, welche DEWAR und JONES (l. c.) für die Konzentration des gesättigten Dampfes gefunden haben, jedenfalls dort, wo die Dissoziation nicht das Erreichen dieser Konzentrationen unmöglich machte, so daß diese Methode auch hier befriedigende Resultate gibt.

Wo es möglich war, nach beiden Methoden die Konzentration zu bestimmen, stimmten die Ergebnisse sehr gut überein; dieses war aber nur bei 90 und 100° möglich.

Alle unten beschriebenen Versuche wurden im Dunkeln ausgeführt, was dadurch erreicht wurde, daß das Kölbchen mit einem undurchsichtigen Anstrich versehen wurde. Die Bildung der festen Verbindung $F_2(CO)_9$, welche bekanntlich aus dem flüssigen unter dem Einfluß des Lichtes erfolgt, kann daher nicht, oder nur in geringem Maße stattgefunden haben.

Auch wurde immer mit demselben Eisen gearbeitet, etwa 120 g. Der Inhalt des Kölbchens war, wie angegeben, 125 ccm. Nur bei den Bestimmungen der Adsorption wurde ein Kölbchen von 160 ccm Inhalt gebraucht.

A. Geschwindigkeit der Aufnahme bei konstantem Drucke.

Bei diesen Bestimmungen wurde immer das Eisen zuvor in einem Wasserstoffstrome auf 100—120° erhitzt, um das vom vorigen Versuche herrührende Carbonyl vollständig auszutreiben. Dann wurde bis auf die Versuchstemperatur abgekühlt, evakuiert und Kohlenoxyd eingelassen; die Füllung geschah so schnell wie nur möglich. Als Anfangspunkt galt immer der Augenblick, wo der Druck im Kölbchen wieder 760 mm Hg war. Weiter wurde der Druck immer so nahe wie möglich auf diesen Betrag gehalten.

Nebenstehende Tabelle enthält die Ergebnisse; es ist darin aufgenommen die Geschwindigkeit der Aufnahme (in Kubikzentimeter pro Minute) als Funktion der aufgenommenen Menge selbst, und schließlich das Produkt beider Zahlen. Bei der Berechnung dieses Produktes und auch bei der Konstruktion der Kurve (Fig. 2), welche

die Aufnahmegeschwindigkeit als Funktion der aufgenommenen Menge vorstellt, wurde angenommen, daß die Geschwindigkeit, während einer bestimmten Periode beobachtet, die mittlere Geschwindigkeit dieser Periode also, bei der Hälfte der während dieser Periode aufgenommenen Menge gehört.

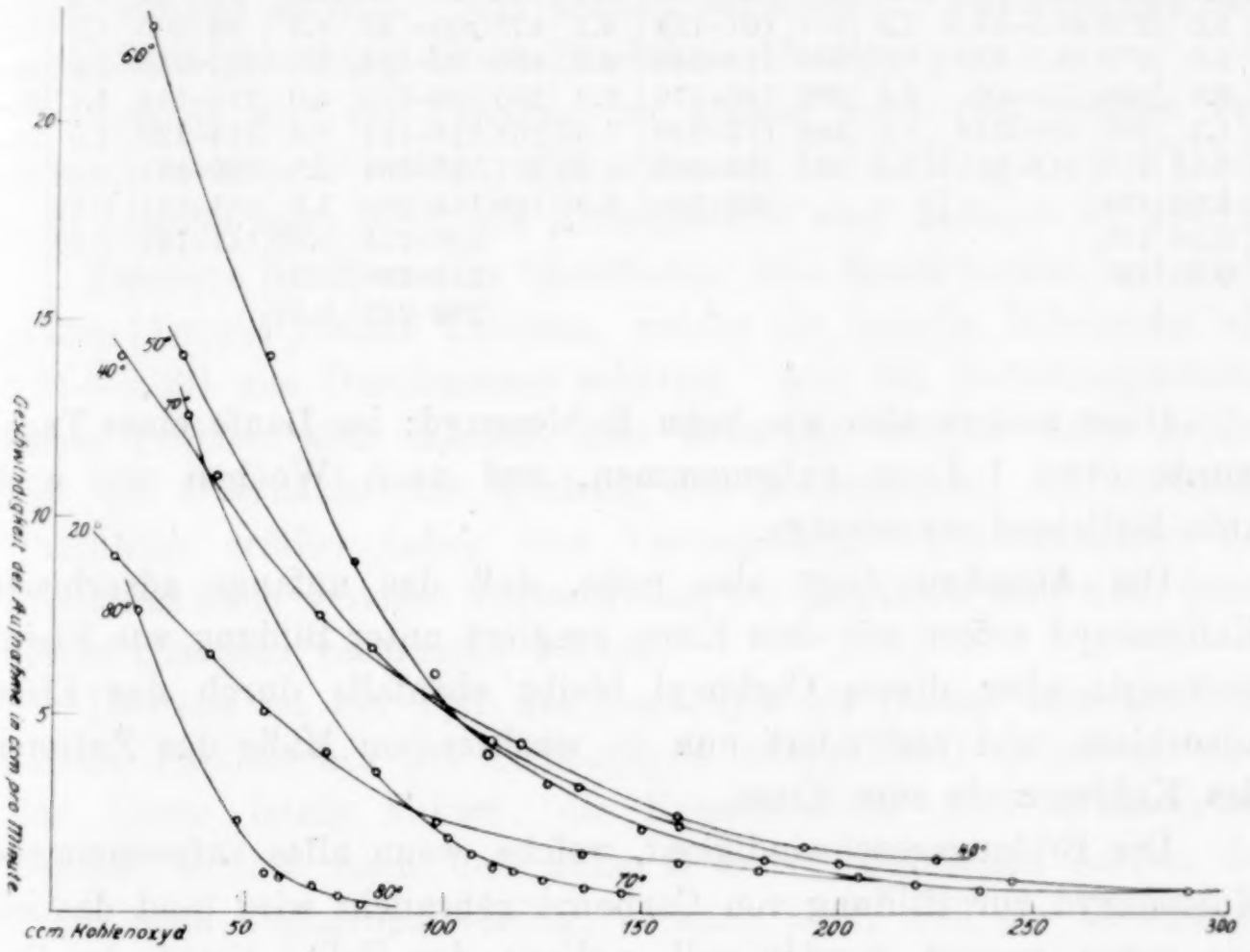


Fig. 2.

Betrachten wir zuerst die Kurven für 20 und 40°. Die Geschwindigkeit nimmt im Anfang schnell ab, später langsamer, und zeigt also einige Ähnlichkeit mit den Adsorptionsgeschwindigkeitskurven. Nur eine Adsorption des Kohlenoxyds kann es hier aber nicht sein. Denn erstens ist die Dauer der Erscheinung dafür viel zu lange, aber auch die Menge, welche aufgenommen wird, viel zu groß.

Bekanntlich wird bei der Adsorption verschiedener Gase, Kohlensäure, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Ammoniak, das am schwersten verdichtbare Gas, Wasserstoff, auch am wenigsten adsorbiert, während Gase wie Kohlensäure und Ammoniak in weit größerem Maße adsorbiert werden. Kohlenoxyd nimmt dabei etwa eine Mittelstelle ein; auch wird das Gleichgewicht schon nach einigen Minuten erreicht.

Dasselbe Eisen adsorbierte aber nur etwa 30 ccm Kohlensäure, und das Gleichgewicht war schon nach 2—3 Minuten eingetreten.

20°			40°			50°			60°		70°		80°	
ccm CO	ccm / Min.	Prod.	ccm CO	ccm / Min.	Prod.	ccm CO	ccm / Min.	Prod.	ccm CO	ccm / Min.	ccm CO	ccm / Min.	ccm CO	ccm / Min.
0– 33	9.0	149	0–36.5	14.0	255	0–64.5	14.1	454	0– 49	22.6	0– 70	12.5	0–45	7.1
33– 49	6.4	263	36.5–48.5	11.0	468	64.5–101	6.6	546	49– 63	14.0	70– 92	3.2	45–51	2.4
49– 59	5.0	270	48.5–89.5	7.5	517	101–124	4.2	473	63– 92	8.9	92–105	1.9	51–54	1.0
59– 80	4.0	278	89.5–150	4.21	504	124–146	3.2	426	92–104	6.0	105–110	1.4	54–63	0.9
80–117	2.3	226	150–168	2.4	382	146–176	2.3	370	104–118	4.0	110–114	1.1	63–70	0.6
117–155	1.5	203	168–218	1.8	348	176–230	1.32	268	118–137	3.3	114–120	1.0	70–73	0.36
155–165	1.34	215	218–235	1.4	314	230–263	0.92	227	137–164	2.1	120–131	0.88	73–80	0.15
165–194	1.06	190				263–318	0.55	160	164–200	1.3	131–141	0.62		
194–247	0.80	176							200–213	0.90	141–147	0.52		
247–336	0.50	145							213–230	0.71				
									230–242	0.59				

Ganz anders also wie beim Kohlenoxyd: im Laufe eines Tages wurde etwa 1 Liter aufgenommen, und nach Wochen war noch kein Stillstand eingetreten.

Die Annahme liegt also nahe, daß das anfangs adsorbierte Kohlenoxyd sofort mit dem Eisen reagiert unter Bildung von Eisencarbonyl; aber dieses Carbonyl bleibt ebenfalls durch das Eisen adsorbiert, und verhindert nun in wachsendem Maße das Zutreten des Kohlenoxyds zum Eisen.

Die Bildungsgeschwindigkeit, welche, wenn alles aufgenommene Kohlenoxyd zur Bildung von Carbonyl gebraucht wird (und das ist, wie unten gezeigt werden soll, nahezu der Fall), direkt der Geschwindigkeit der Aufnahme von Kohlenoxyd gleich ist, wird also bestimmt: 1. durch die Diffusionsgeschwindigkeit von Kohlenoxyd durch die Adsorptionsschicht; 2. durch die Geschwindigkeit, mit welcher das durch die Adsorptionsschicht diffundierte Kohlenoxyd mit dem Eisen reagiert, und die ganze Reaktion wird nun durch das Verhältnis dieser beiden Geschwindigkeiten beherrscht.

Ist die Reaktionsgeschwindigkeit klein, die Diffusionsgeschwindigkeit dagegen groß, so wäre ein so großer Einfluß des Reaktionsproduktes ganz unerklärlich; die Reaktion sollte dann mit gleichbleibender Geschwindigkeit verlaufen.

Der Verlauf dieser Kurven kann daher nur erklärt werden durch die Annahme, daß die Diffusionsgeschwindigkeit durch die Adsorptionsschicht schon bei geringer Dicke derselben viel kleiner ist als die Reaktionsgeschwindigkeit, so daß nur die Diffusionsgeschwindigkeit der maßgebende Faktor ist. Ist dieser wiederum linear von der Dicke der Adsorptionsschicht abhängig, so sollte das Produkt

von aufgenommener Menge Kohlenoxyd und Geschwindigkeit konstant sein.

In Wirklichkeit zeigt dieses Produkt erst eine Zunahme um später abzunehmen. Die Kurven von 60° und höher können hier außer Betracht bleiben, weil bei dieser Temperatur die Dissoziation schon störend auftritt. Nun können verschiedene Faktoren von dem unregelmäßigen Gang dieses Produktes Ursache sein.

Erstens wird die Zunahme im Anfang wohl zum größten Teil dadurch verursacht werden, daß während der Füllung schon Kohlenoxyd aufgenommen wird; die Anfangswerte sind dadurch zu niedrig.

Zweitens die Form der Oberfläche. Das Eisen besteht aus einer großen Anzahl kleiner Teilchen, welche ich unterm Mikroskop auf 0.01—0.001 mm Durchmesser schätzte. Auf den Berührungsstellen dieser Teilchen aber entzieht eine derartige Schicht einen großen Teil der Oberfläche der Wirkung des Kohlenoxyds; die wirksame Oberfläche erfährt daher eine Verringerung. Die Abnahme des Produktes beim weiteren Fortschreiten der Reaktion wird wohl durch diesen Umstand verursacht werden.

Drittens ist ein Teil des Carbonyls als Dampf anwesend, so daß der Partialdruck des Kohlenoxyds entsprechend erniedrigt wird. Nur dieser letzte Faktor, die Konzentration des Carbonyls im Dampfe, konnte nach den unter B und C gegebenen Zahlen der Größe nach angegeben werden; er kann aber, weil der Sättigungsdruck des Eisencarbonyls bei diesen Temperaturen noch klein ist, nur gering sein.

Im ganzen stimmt also der Verlauf der Kurven für 20 und 40° gut mit der Annahme überein, daß zwar die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Eisen und Kohlenoxyd groß genug ist, daß aber das Reaktionsprodukt selber in dem Maße, in dem es sich bildet, den Fortgang der Reaktion hemmt.

Bei 50° aber ändert sich die Gestalt der Kurven; die Anfangsgeschwindigkeit wird zwar noch größer bis 60°, aber die Abnahme wird viel stärker, die Kurven verlaufen immer steiler.

Entweder die Reaktionsgeschwindigkeit oder die Diffusionsgeschwindigkeit muß hier erheblich abnehmen.

Nun tritt aber bei 60°, wie später gezeigt werden soll, schon deutlich eine Dissoziation des gasförmigen Carbonyls auf; es ist daher sehr wahrscheinlich, daß es diese Zersetzung ist, welche den steilen Verlauf der Kurven veranlaßt, und sich also schon bei etwa 50° in der Gestalt dieser Kurven geltend macht.

Bei 90° wurde nur noch 25 ccm aufgenommen, und bei 100° konnte keine Volumenverringerung mehr konstatiert werden; hier hat also bei gewöhnlichem Drucke die Reaktion ganz aufgehört.

B. Einfluß des Druckes auf die Geschwindigkeit der Aufnahme.

Dieser wurde in der Weise bestimmt, daß der zeitliche Verlauf der Druckabnahme bei konstantem Volumen beobachtet wurde.

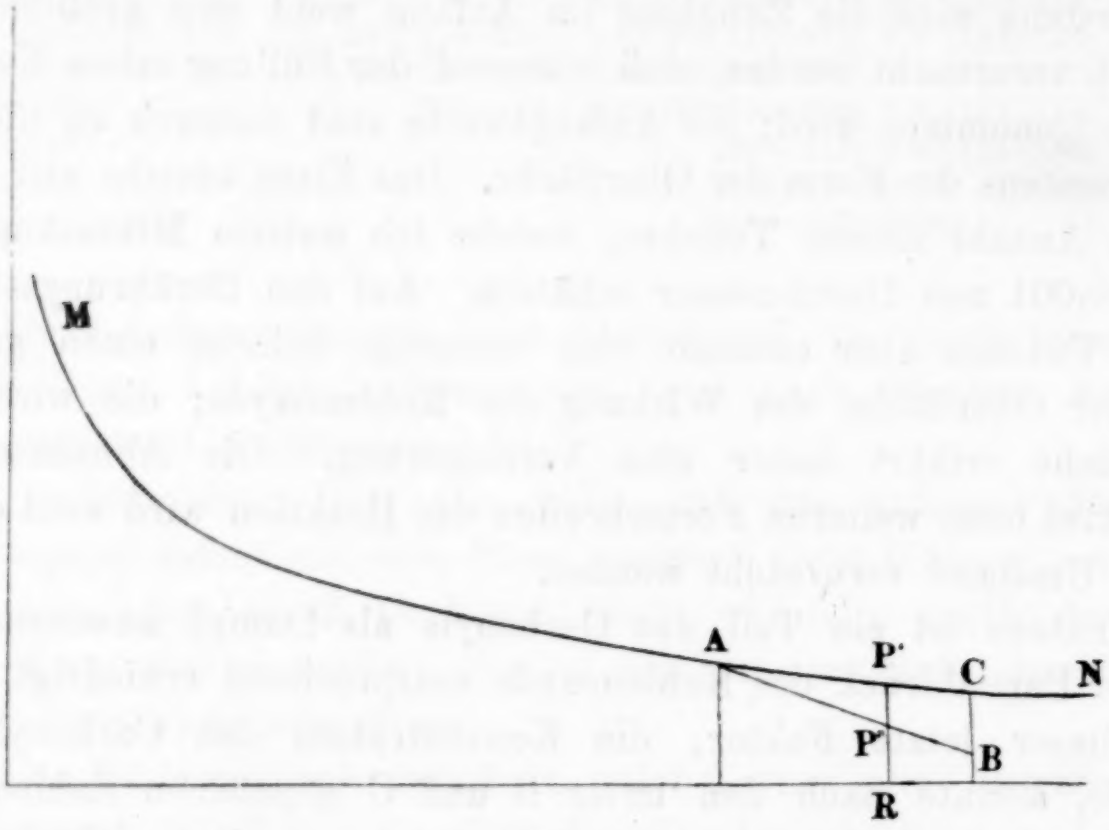


Fig. 3.

Es wurde also das Reaktionsgefäß mit einem Manometer verbunden, und nun, nachdem eine gewisse Menge Kohlenoxyd aufgenommen war, in bestimmten Zeitintervallen die Druckabnahme bei konstantem Volumen beobachtet. Dann wurde wiederum Kohlenoxyd eingelassen, und noch einige Zeit bei konstantem Drucke die Geschwindigkeit der Aufnahme bestimmt.

Man bekommt so eine Kurve wie sie Fig. 3 schematisch vorstellt; Abszisse die aufgenommene Menge, Ordinate die Geschwindigkeit.

Es wurde also zuerst bei gewöhnlichem Drucke die Geschwindigkeit bestimmt, wobei das Stück MA der Kurve durchlaufen wird. Dann wurde bei A das Volumen konstant gehalten; der Druck nimmt nun ab, und gleichzeitig damit die Aufnahmegeschwindigkeit; es wird nun das Stück AB durchlaufen; bei B wird wiederum Kohlenoxyd eingelassen und nun noch einige Zeit bei gewöhnlichem Drucke die Geschwindigkeit bestimmt, wobei man das Stück CN bekommt.

Wäre der Druck vom Anfang bis zum Ende gleichgeblieben, so wäre also die Kurve $M\,A\,C\,N$ durchlaufen.

Um nun den Einfluß des Druckes auf die Aufnahmegeschwindigkeit zu berechnen, muß berücksichtigt werden, daß auch bei gleichbleibendem Drucke die Geschwindigkeit abnimmt; man muß also die Werte, welche die Linie $A\,B$ angibt, vergleichen mit den Werten der Linie $A\,C$, zum Beispiel $R\,P'$ mit $R\,P''$, denn nur so sind beide unter gleichen äußeren Umständen, das heißt bei gleichen aufgenommenen Mengen. Ich fand so folgende Zahlen:

Druck in mm	Geschwindigkeit in ccm pro Min.	Druck in mm	Geschwindigkeit in ccm pro Min.
759	6.5	712	0.6
759	4.4	650	0.53
759	2.5	595	0.41
759	1.8	536	0.28
759	1.4	490	0.23
759	1.2	460	0.16
759	0.9	759	0.38
759	0.8		

Nennt man die Geschwindigkeit auf die Linie $A\,B\,V_x$, das ist also die experimentell gefundene Geschwindigkeit bei abnehmendem Drucke, diejenige auf die Linie $A\,C\,V_a$, welche also berechnet werden muß aus der Geschwindigkeit in den Punkten A und C, wobei angenommen wird, daß $A\,C$ eine Gerade ist, P_a der Druck zu Anfang des Versuches 759 mm, P_x der wahrgenommene Druck, welcher also zur Geschwindigkeit V_x gehört, und berechnet man die Verhältnisse $\frac{V_x}{V_a}$, $\frac{P_x}{P_a}$, $\left(\frac{P_x}{P_a}\right)^2$, $\frac{V_x}{V_a} : \frac{P_x}{P_a}$ und $\frac{V_x}{V_a} : \left(\frac{P_x}{P_a}\right)^2$, so bekommt man folgende Zahlen:

$\frac{V_x}{V_a}$	$\frac{P_x}{P_a}$	$\left(\frac{P_x}{P_a}\right)^2$	$\frac{V_x}{V_a} : \frac{P_x}{P_a}$	$\frac{V_x}{V_a} : \left(\frac{P_x}{P_a}\right)^2$
0.82	0.94	0.88	0.89	0.93
0.79	0.86	0.73	0.92	0.92
0.68	0.78	0.61	0.87	1.11
0.51	0.71	0.51	0.72	1.00
0.48	0.65	0.42	0.74	1.13
0.37	0.61	0.37	0.61	1.00

Aus diesen Zahlen muß geschlossen werden, daß die Aufnahmegeschwindigkeit nahezu der zweiten Potenz des Druckes proportional ist; denn, wenn auch die Werte des Verhältnisses $\frac{V_x}{V_a} : \left(\frac{P_x}{P_a}\right)^2$ ziemliche Abweichungen zeigen, so liegen sie doch alle um einen

Mittelwert herum, ganz anders wie bei dem Quotienten $\frac{V_x}{V_a} : \frac{P_x}{P_a}$, welcher bei abnehmendem Drucke bestimmt kleiner wird.

Auch ganz im Anfang, als die Adsorptionsschicht noch sehr dünn war, wurde fast dasselbe gefunden, doch war es hier noch weniger deutlich durch die rasche Abnahme der Geschwindigkeit auch bei gleichbleibendem Drucke.

C. Adsorption des Eisencarbonyls durch Eisen.

Als Ursache für die Abnahme der Geschwindigkeit wurde oben angegeben, daß das Carbonyl, welches sich bei der Reaktion bildet, durch das Eisen adsorbiert wird. In diesem Falle muß die im Dampfe befindliche Menge weit geringer sein, als nach Berechnung im ganzen sich gebildet hat.

Es wurde deshalb die Konzentration des Carbonyls im Dampfe bestimmt, nachdem verschiedene Mengen Kohlenoxyd aufgenommen waren. Berechnet man das Carbonyl, welches sich hieraus bilden kann, und zieht davon den Teil ab, welcher sich im Dampfe befindet, so bekommt man die Menge, welche durch das Eisen adsorbiert ist, und kann so den Zusammenhang zwischen Konzentration im Dampfe und adsorbierte Menge feststellen, vorausgesetzt, daß alles Kohlenoxyd, welches aufgenommen wird, zur Bildung von Carbonyl dient.

Um dieses zu prüfen, wurde etwas Carbonyl in einem Wasserstoffstrome verdampft, und das Gasgemisch durch das Kölbchen geleitet. Die Gewichtszunahme gibt dann die totale Menge Eisencarbonyl. Die Bestimmung der Konzentration des Dampfes gibt nun aus der Differenz beider Werte die durch das Eisen adsorbierte Menge.

Auf diese Weise wurden zwei Bestimmungen gemacht (in der Tabelle mit + gemerkt). Sie stimmen, wie ersichtlich, ziemlich gut mit den anderen überein; bei diesen Temperaturen, 20 und 40°, muß also nahezu alles Kohlenoxyd, welches absorbiert wird, zur Bildung von Carbonyl gebraucht werden.

Ein derartiger Versuch bei 60° scheiterte aber vollkommen; das bei dieser Temperatur im Wasserstoffstrome über das Eisen geleitete Carbonyl zersetzte sich in kurzer Zeit, so daß die Dampfkonzentration nahezu auf Null gesunken war.

Daß bei niederen Temperaturen, 20 und 40°, dieser Umstand sich nicht zeigte, kann zweierlei Ursachen zugeschrieben werden;

erstens an eine Verschiebung des Gleichgewichtes, und zweitens daran, daß bei diesen Temperaturen die Zersetzung zu langsam geht.

19°		41°		60°	
X	*C*	*X*	*C*	*X*	*C*
241	0.14	154	0.62	187	2.02
242	0.36	157	0.76	323	5.01
306	0.24	233	0.93	392	8.05
368	0.52	227	1.13	589	10.8
+ 401	0.61	295	1.91	913	15.60
458	1.09	+ 370	2.21		
589	1.91	422	3.14		
638	2.44	461	3.12		
771	3.08	771	5.84		
1209	3.78	1055	7.30		
1384	4.16	1375	8.08		

X ist die adsorbierte Menge in mg auf 100 g Eisen, *C* die Dampfkonzentration in Volumprozente.

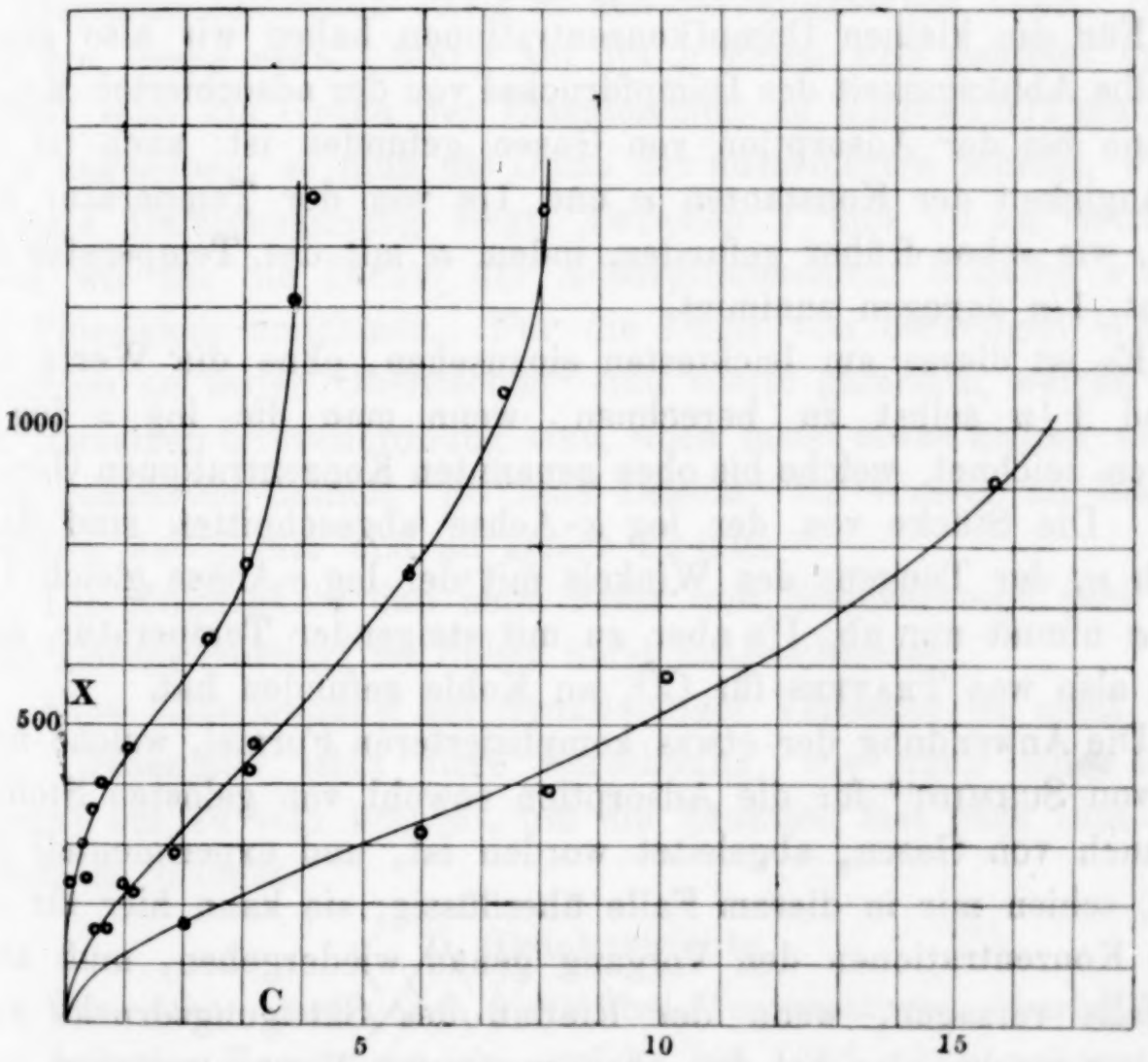


Fig. 4.

Der Sättigungsdruck beträgt nach Dewar und Jones bei 19° 3.80 und bei 41° 8.20 (in Prozent von einer Atm.).

Die mit den Zahlen aus obiger Tabelle konstruierten Kurven (Fig. 4) haben, wie ersichtlich, genau die Form der Adsorptions-

kurven, wie sie für Wasserdampf an einer festen Oberfläche gefunden sind.[1]

Die Formel der Adsorptionsisotherme[2] lautet bekanntlich:

$$\frac{x}{m} = \alpha p^{1/n}$$

wo $\frac{x}{m}$ die pro Flächeneinheit adsorbierte Menge, p der Dampfdruck α und $1/n$ Konstanten sind.

Die Logarithmen der adsorbierten Mengen- und Dampfkonzentration müssen also linear voneinander abhängen.

Bei 19° ist dieses bis etwa 2.5 Volumproz. der Fall, und bei 41° bis etwa 3 Volumproz.

Nimmt aber die adsorbierte Menge weiter zu, so geht die Dampfkonzentration stetig in den Sättigungsdruck über.

Für die kleinen Dampfkonzentrationen haben wir also genau dieselbe Abhängigkeit des Dampfdruckes von der adsorbierten Menge, wie sie bei der Adsorption von Gasen gefunden ist; auch ist die Abhängigkeit der Konstanten α und $1/n$ von der Temperatur dieselbe, wie schon früher gefunden, indem α mit der Temperatur abnimmt, $1/n$ dagegen zunimmt.

Es ist dieses am leichtesten einzusehen, ohne die Werte von α und $1/n$ selbst zu berechnen, wenn man die log x log c-Kurven zeichnet, welche bis oben genannten Konzentrationen Gerade sind. Die Stücke von der log x-Achse abgeschnitten sind dann gleich α, der Tangens des Winkels mit der log c-Achse gleich $1/n$.

α nimmt nun ab, $1/n$ aber zu mit steigender Temperatur, dasselbe also was Travers für CO_2 an Kohle gefunden hat.

Die Anwendung der etwas komplizierteren Formel, welche neulich von Schmidt[3] für die Adsorption sowohl von gelösten Stoffen, als auch von Gasen, abgeleitet worden ist, und experimentell geprüft, schien mir in diesem Falle überflüssig; sie kann hier für geringe Konzentrationen den Vorgang genau wiedergeben, muß aber ebenfalls versagen, wenn der Einfluß des Sättigungsdrucks sich merkbar macht, also bei den oben genannten Konzentrationen.

---

[1] Orme Masson und E. S. Richards, *Proc. Roy. Soc.* **1907**, 412. — Travers, *Proc. Roy. Soc.* **79** (1907), 204. — Trouton, *Proc. Roy. Soc.* **79** (1907), 283.

[2] Freundlich, Kapillarchemie **94**, 100.

[3] Schmidt, *Zeitschr. Phys. Chem.* **78**, 681.

Übrigens sind die Verhältnisse, wie sie hier vorliegen, ziemlich verwickelt, weil gerechnet werden muß, erstens mit der gleichzeitigen Anwesenheit von Kohlenoxyd oder Wasserstoff, also kein reiner Carbonyldampf vorliegt, zweitens mit der Dissoziation der Verbindung selbst, drittens mit dem möglichen Auftreten des festen Carbonyls, und viertens mit der ebenfalls möglichen festen Lösung von Carbonyl in Eisen.

Hauptsache war es aber zu zeigen, daß es sich hier im großen ganzen um eine Adsorptionserscheinung handelt, und das wurde durch die Kurven von Fig. 4 wohl bewiesen.

Derselben Ursache wegen scheint mir eine Anwendung der vor kurzem von KATZ[1] aufgestellten Formel, welche den ganzen Verlauf derartiger Kurven wiedergeben soll, also bis zum Sättigungsdruck, weniger geeignet, und wurde deshalb unterlassen.

Wie schon gesagt, geht beim Zunehmen der adsorbierten Menge die Dampfkonzentration stetig in den Sättigungsdruck über. Dieses tritt ein, wenn etwa 1.200 g auf 100 g Eisen sich gebildet haben. Nimmt man die Größe der Eisenteilchen zu 0.01—0.001 mm, wie oben angegeben, so muß die Dicke der adsorbierten Schicht, welche normale Dampfspannung zeigt, zwischen 7 und 70 $\mu\mu$ betragen, wenn wir für die Dichte der Adsorptionsschicht dieselbe wie für die Flüssigkeit annehmen. Für die Dicke von derartigen Wasserschichten an festen Oberflächen[2] sind Werte gefunden, welche zwar von derselben Größenordnung sind, doch meist etwas kleiner als die oben genannten Zahlen. So fand IHMORI[1] für Wasser an blanken Metallen 3—10 mm und an Quarz 22 mm.

Die Möglichkeit, daß beim Eisen und Eisencarbonyl noch eine feste Lösung vorliegt ist daher nicht ausgeschlossen.

Eine Entscheidung auf Grund obiger Versuche ist nicht möglich. Jedenfalls lehrt diese Berechnung, wie dünn eine solche Schicht nur zu sein braucht, um die Reaktion fast ganz zum Stillstande zu bringen.

D. Gleichgewichte.

Wie schon angegeben, tritt bei Temperaturen oberhalb 50° eine teilweise Zersetzung ein, welche bei 100° schon nahezu vollständig ist, so daß hier bei gewöhnlichem Drucke gar keine Reaktion zwischen Eisen und Kohlenoxyd mehr stattfindet.

---

[1] Versl. Kon. Akademie v. Amsterdam 1912.

[2] FREUNDLICH, Kapillarchemie S. 266.

Bei niederen Temperaturen aber besteht ein Gleichgewicht zwischen Eisen, Kohlenoxyd und gasförmiges Carbonyl, welches sich in dieser Beziehung also dem nahverwandten Nickelcarbonyl ganz ähnlich verhält; letzteres ist nach MITTASCH[2] bei 100° und 760 mm Druck ebenfalls zum größten Teile dissoziiert.

Während aber beim Nickelcarbonyl das Gleichgewicht schnell erreicht werden konnte, und bei der Bildung sowohl wie bei der Zersetzung dieselben Werte gefunden wurden, war dieses beim Eisencarbonyl nicht möglich, jedenfalls bei den Temperaturen unterhalb 80°. Es blieb immer ein beträchtlicher Konzentrationsbereich zwischen den Werten, welche gefunden wurden, ausgehend von Eisen und Kohlenoxyd, und von Eisen und überschüssigem Carbonyl.

Die Ausführung dieser Versuche geschah auf folgende Weise:

Das Eisen wurde so lange bei der betreffenden Temperatur mit Kohlenoxyd in Berührung gelassen, bis keine Volumenabnahme mehr zu konstatieren war; dann wurde die Konzentration des Dampfes bestimmt.

Wenn die so gefundene Konzentration ein wirkliches Gleichgewicht darstellt, muß die Zersetzung bei derselben Temperatur zu demselben Wert führen. Es wurde deshalb das Eisen bei niederen Temperaturen so lange mit Kohlenoxyd in Berührung gelassen, bis eine größere Menge, etwa ein Liter, absorbiert war. Dann wurde auf die betreffende Temperatur erwärmt und so lange darauf gehalten, bis die dadurch verursachte Volumenzunahme zum Stillstande gekommen war, und nun aufs neue die Konzentration des Carbonyls im Dampfe bestimmt.

Nachstehende Tabelle enthält die Ergebnisse.

Temperatur in °	Konzentration bei der Bildung	Dauer des Versuches	Konzentration bei d. Zersetzung	Dauer des Versuches
19	4.16 Vol.-%			
41	8.08 „			
50	14.7 „			
60	6.7 „	14 Tage	13.8 %	14 Tage
70	3.7 „	6 „	11.3 „	6 „
80	1.45 „	2 „	4.86 „	2 „
90	0.17 „	8 Stunden	0.59 „	8 Stunden
100	0.09 „	4 „	0.18 „	4 „

In Fig. 5 sind diese Gleichgewichte als Funktion der Temperatur vorgestellt. Außerdem ist darin aufgenommen die Kurve des

[1] *Wied. Ann.* **71.** (1887), 1006.

[2] *Zeitschr. Phys. Chem.* **40** (1902), 1.

gesättigten Dampfes, welche DEWAR und JONES (l. c.) bestimmt haben. Bis 50° fallen also, wie ersichtlich, die höchsten Werte, welche die Konzentration des Carbonyls, ausgehend von Eisen und Kohlenoxyd, erreichen kann, mit dem gesättigten Dampfdruck zusammen. Das Dissoziationsgleichgewicht wird bei diesen Temperaturen nicht erreicht, denn, ehe es so weit ist, scheidet sich flüssiges Carbonyl ab.

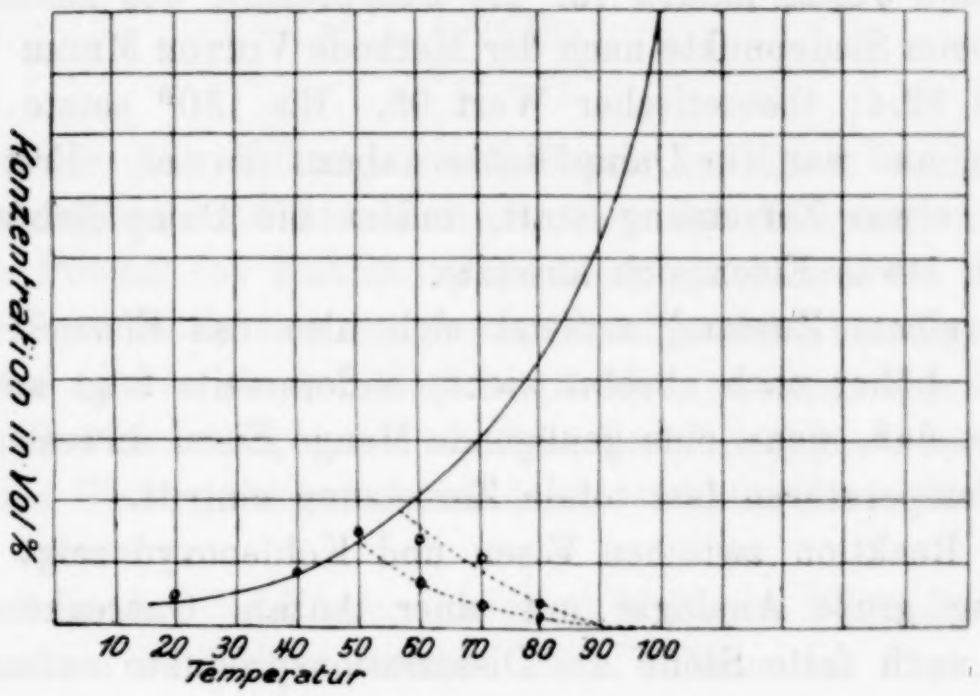


Fig. 5.

Die Reaktion kommt bei diesen Temperaturen dann auch nicht zum Stillstande, sondern wird nur verlangsamt durch die immer dicker werdende Schicht Carbonyl.

Bei 90 und 100° führen Bildung und Zersetzung, wenn nicht ganz, doch nahezu zu denselben Werten, aber bei 80° und niedriger ist dieses nicht mehr der Fall, jedenfalls innerhalb der bei jedem Versuche angegebenen Zeit.

Nun wurden diese Versuche immer so lange fortgesetzt, bis die Volumenänderungen innerhalb eines Tages zu gering waren, um wahrgenommen werden zu können, also jedenfalls weniger als 0.1 bis 0.2 ccm. Die Konzentrationsänderungen des Carbonyls müssen dann aber schon sehr gering geworden sein, weil aus 5 Mol. Kohlenoxyd 1 Mol. Carbonyl entsteht, welches außerdem zum größten Teile adsorbiert wird.

Bei der von mir gewählten Versuchsanordnung entsprach eine Volumenabnahme von 1 ccm bei 60° einer Konzentrationzunahme des Carbonyls von nur etwa 0.02 Volumproz., wenn man auf diese Adsorption Rücksicht hält. Der Unterschied zwischen den Konzentrationen, welche man bei 60° von beiden Seiten erreichen kann, beträgt aber

etwa 7 Volumproz.; es ist also deutlich, daß ein Erreichen des wirklichen Gleichgewichtes innerhalb absehbarer Zeit wohl ausgeschlossen ist.

Derselbe Umstand, welcher auch bei niederen Temperaturen die Reaktion hemmte, wird auch wohl hier die Ursache sein, daß die Einwirkung aufhört bevor eigentlich Gleichgewicht eingetreten ist. Dewar und Jones fanden für die Dampfdichte des Eisenpentacarbonyls, beim Siedepunkte nach der Methode Viktor Meier bestimmt, 93.8 und 92.4; theoretischer Wert 93. Bis 130° setzte sich kein Eisen ab, und war die Dampfdichte nahezu normal. Erst von 140° ab fand etwas Zersetzung statt, indem die Dampfdichte abnahm und auch etwas Eisen sich absetzte.

In reinem Zustand zersetzt sich also das Eisencarbonyl bei 100° und höher noch absolut nicht; andererseits folgt aus meinem Versuche, daß, wenn eine genügende Menge Eisen anwesend ist, bei diesen Temperaturen fast totale Zersetzung eintritt.

Die Reaktion zwischen Eisen und Kohlenoxyd zeigt in dieser Beziehung große Analogie mit einer Anzahl Gasreaktionen, bei welchen auch feste Stoffe als Dissoziationsprodukte auftreten, und welche ebenfalls in hohem Maße von dem Vorhandensein und der Natur der festen Phase beeinflußt werden, zum Beispiel die Dissoziation des Schwefel- und Selenwasserstoffes.

Auch die Schwierigkeit, dasselbe Gleichgewicht zu erreichen, tat sich bei diesen Reaktionen vor, ebenso wie es beim Eisen und Kohlenoxyd und unterhalb 80° der Fall ist.

Bekanntlich hat Duhem[1] für derartige Fälle den Begriff „Faux equilibres“ eingeführt, wobei er in Analogie mit rein mechanischem Gleichgewichte annimmt, daß bei solchen Reaktionen unterhalb einer bestimmten Temperatur eine gewisse Reibung sich geltend macht, welche das Erreichen desselben Gleichgewichtes unmöglich macht. Andererseits hat aber Bodenstein[2] gezeigt, daß, wenn eine genügend große Oberfläche des festen Stoffes anwesend ist, das Gebiet falschen Gleichgewichtes verschwindet.

Beim Eisencarbonyl sollte nun aber der Fall vorliegen, daß selbst beim Vorhandensein der größtmöglichen Oberfläche Eisen, doch nicht dasselbe Gleichgewicht erreicht werden konnte, und das Eigentümliche ist, daß, weil es das Reaktionsprodukt selbst ist,

---

[1] Duhem, Thermodynamique et Chimie, 2. Ed., S. 431.

[2] Bodenstein, *Zeitschr. Phys. Chem.* **39** (1899), 315.

welche die Hemmung verursacht, auch eine Vergrößerung der Oberfläche hier keine Änderung hervorbringen kann.

E. Einfluß des Druckes auf das Gleichgewicht.

Das Massenwirkungsgesetz auf diese Reaktion angewandt, führt zu der Gleichung:

$$K = \frac{C_{Fe(CO)_5}}{C_{Fe}\, C_{CO}{}^5}.$$

C_{Fe} ist hier der Faktor, welcher sich auf Eisen bezieht. Ist dieser konstant, so muß die Konzentration des Eisencarbonyls mit der fünften Potenz des Kohlenoxyddruckes zunehmen.

Wenn feste Stoffe sich an einem Gleichgewicht beteiligen, wird dieser Faktor immer als konstant betrachtet; er hängt aber von der Größe der Oberfläche ab,[1] also von dem Verteilungsgrad des Eisens; die Lage des Gleichgewichtes wird daher von der Herstellungsweise beeinflußt werden.

Es ist nun aber die Frage, inwieweit in diesem Falle der Faktor C_{Fe} als konstant betrachtet werden kann. Denn das Eisen adsorbiert, wie oben gezeigt wurde, Carbonyldampf. Die Oberflächenspannung des Eisens muß dadurch aber geändert werden, also auch die Energie, mit welcher es an der Reaktion teilnimmt, und C_{Fe} ist dann ebenso wie die anderen Faktoren C_{CO} und $C_{Fe(CO)_5}$ vom Druck abhängig.

Es muß hier also der Fall vorliegen, worauf Freundlich (Kapillarchemie S. 116) hindeutet, daß die Adsorption unmittelbar auf das Gleichgewicht einwirkt, und es ist daher auch nicht wahrscheinlich, daß die Carbonylkonzentration in einfacher Weise von dem Kohlenoxyddruck abhängen wird.

Die experimentelle Bestimmung des Einflusses des Druckes auf das Gleichgewicht gab aber Schwierigkeiten. Unterhalb 80° war nicht daran zu denken, derartige Bestimmungen auszuführen, weil hier kein Gleichgewicht erreicht werden kann. Aber auch bei Temperaturen von 90 und 100°, wo bei 1 Atm. Druck innerhalb kurzer Zeit Gleichgewicht eintrat, zeigte sich dieselbe Erscheinung. Die Reaktion hört auf, aber von beiden Seiten nicht bei derselben Konzentration. Wirkliche Gleichgewichte konnte ich daher nicht erreichen.

---

[1] Siehe Nernst, Theoretische Chemie, 6. Aufl., S. 662.

80° (Bildung)			100° (Bildung)			100° (Zersetzung)		
P_{CO}	$P_{Fe(CO)_5}$	$\frac{P_{Fe(CO)_5}}{P^5_{CO}} \times 10^{16}$	P_{CO}	$P_{Fe(CO)_5}$	$\frac{P_{Fe(CO)_5}}{P^5_{CO}} \times 10^{17}$	P_{CO}	$P_{F(CO)_5}$	$\frac{P_{Fe(CO)_5}}{P^5_{CO}} \times 10^{17}$
440	0.91	552	759	0.95	378	758	2.1	762
560	2.39	434	1007	2.96	286	1682	73.5	519
660	6.79	542	1176	4.2	178			
698	6.07	366	1361	8.6	184			
732	7.60	362	1545	14.8	168			
852	15.2	331						
886	15.7	342						
965	25.8	301						
1124	44.5	240						

Die bei 80° bestimmten Zahlen beziehen sich nur auf Konzentrationen, welche erreicht wurden, ausgehend von Eisen und Kohlenoxyd; sie sind daher nur als unterste Grenzwerte aufzufassen, ebenso die bei 100° unter Bildung genannten. Andererseits zeigen die bei 100° gefundenen Werte, ausgehend von Eisen und überschüssigem Carbonyl, welch ein großer Unterschied hier noch zwischen beiden bestehen bleibt.

Wenn auch diese Zahlen sich also nicht auf wirkliche Gleichgewichte beziehen können, so geht doch jedenfalls daraus hervor, daß die Abhängigkeit der Carbonylkonzentration von dem Kohlenoxyddrucke doch nicht allzuweit von der fünften Potenz des letzteren entfernt ist, innerhalb des hier untersuchten Druckintervalles, also 0.5—2 Atmosphären.

Es bleibt aber unsicher, ob die Abnahme des Quotienten $\frac{P_{Fe(CO)_5}}{P_{CO}{}^5}$ wirklich besteht, oder ob es nur verursacht wird durch die Verlangsamung der Reaktion durch die Adsorption.

Jedenfalls geht aus diesen Zahlen hervor, und das ist wohl das wichtigste was hier erreicht wurde, daß bei der Darstellung ganz gut bei Temperaturen bis 100° gearbeitet werden kann, wenn nur der Druck entsprechend erhöht wird; die Ausbeute muß dann sehr viel zunehmen, weil neben dem Einflusse der Temperatur auch noch derjenige des hohen Druckes sich geltend machen wird.

Eine Druckerhöhung auf 4—5 Atmosphären wird bei 100° schon genügen, das Gleichgewicht so weit zu verschieben, daß praktisch keine Zersetzung mehr stattfindet.

Schluß und Zusammenfassung.

Die oben mitgeteilten Zahlen über den Verlauf der Reaktion zwischen Eisen und Kohlenoxyd gestatten nun direkt einzusehen,

weshalb beim Leiten von Kohlenoxyd über Eisen nur Spuren Eisen im Dampfe erhalten werden. Aus den Tabellen unter *A* und *C* wird dieses sofort klar; die höheren Konzentrationen im Dampfe treten erst auf, nachdem erhebliche Mengen Kohlenoxyd aufgenommen sind. Dann ist aber die Geschwindigkeit der Aufnahme und damit die Bildungsgeschwindigkeit so gering geworden, daß die Reaktion praktisch aufgehört hat. Zwar liegen die Verhältnisse bei Temperaturerhöhung bis 60° erheblich günstiger als bei 20°, doch bei weiteren Temperaturerhöhungen nimmt, infolge der auftretenden Zersetzung die Menge, welche sich bilden kann, wieder ab. Die Konzentration des gasförmigen Eisencarbonyls bleibt also immer sehr gering.

Will man ohne Druckerhöhung arbeiten, so wird es daher am besten sein, einen sehr schnellen Gasstrom bei 60—70° über das Eisen zu leiten, um dann so tief wie möglich abzukühlen. Die Konzentration bleibt dann niedrig, die Bildungsgeschwindigkeit ist dann aber am größten.

Weit bessere Resultate wird man aber erreichen, wenn auch der Druck erhöht wird, indem erstens die Geschwindigkeit der Bildung erheblich zunimmt, aber auch bei Temperaturen gearbeitet werden kann, bei welchen sonst keine Reaktion mehr stattfindet.

Den Widerspruch zwischen den Resultaten meiner Versuche und dem in der Einleitung mitgeteilten Befunde Monds, daß Druckerhöhung keinen Einfluß auf die Ausbeute hat, kann ich nicht erklären.

Die Resultate der oben mitgeteilten Versuche lassen sich nun kurz folgendermaßen zusammenfassen:

Die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen wird durch das Reaktionsprodukt selbst gehemmt, welches durch das Eisen adsorbiert wird, und so eine für Kohlenoxyd nahezu undurchdringbare Schicht bildet. Temperaturerhöhung bewirkt erst eine Verschnellung der Einwirkung bis etwa 60°, macht aber zu gleicher Zeit, daß eine Zersetzung auftritt, so daß bei Temperaturen von 60° und höher die Reaktion bald ganz aufhört; das Erreichen des wirklichen Gleichgewichtes ist äußerst schwierig.

Die Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temperatur ist derart, daß bei 100° und 1 Atmosphäre Druck die Reaktion praktisch ganz aufgehört hat.

Druckerhöhung hat zweierlei Einfluß: Erstens ist die Geschwindigkeit der Kohlenoxydaufnahme, und damit die Bildungsgeschwindigkeit, der zweiten Potenz des Druckes nahezu proportional, zweitens bewirkt Druckerhöhung eine Verschiebung des Gleichgewichtes, so daß die Carbonylkonzentration zwar nicht mit der fünften aber doch mit einer nur wenig niedrigeren Potenz des Kohlenoxyddruckes zunimmt.

Amsterdam, Laboratorium des städt. Gaswerks, September 1913.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. September 1913.

Über die „fraktionierte Adsorption“[1] und „fraktionierte Desadsorption“ von Radium-Bariumsalzen an kolloidalem Mangansuperoxydhydrat.

(Vorläufige Mitteilung.)[2]

Von

E. Ebler und W. Bender.

Mit 1 Figur im Text.

Der eine von uns[3] hat früher gezeigt, daß man kleine Mengen radioaktiver Substanzen, wie Radium, Uran X, Polonium u. a. m. in großen Überschüssen ihnen ähnlicher inaktiver Substanzen dadurch anreichern kann, daß man die erhebliche Adsorbierbarkeit[4] der radioaktiven Stoffe an kolloidale Substanzen benutzt. Es wurde zunächst[5] kolloidale Kieselsäure von der ungefähren Zusammensetzung $4SiO_2.3H_2O$ verwendet und die Ausgestaltung des Adsorptionsvorganges zu einer fortlaufenden fraktionierten Anreicherung dadurch ermöglicht, daß man nach jedem Adsorptionsvorgange die Kieselsäure als Fluorid verflüchtigte und die danach bleibenden angereicherten radioaktiven Rückstände von neuem adsorbierte. Diese Arbeitsweise zeigte in der Folge beim Verarbeiten größerer Mengen Radium-Bariumchlorids einige Mißstände. Erstens erwies sich die Kieselsäure-Adsorptionsverbindung des Radiums als sehr empfindlich gegen schon geringe Säurekonzentrationen der Lösungen aus denen das Radium adsorbiert werden sollte; beim Arbeiten mit größeren Mengen Radium-Bariumsalz in der Praxis wird es sich aber kaum vermeiden lassen, daß die Radium-Bariumsalzlösungen freie Säure enthalten. — Zweitens ließ sich seither[6] immer noch keine präzise Vorschrift finden um ein bestimmtes Kieselsäuregel von bestimmter Zusammensetzung und bestimmter Adsorptionsfähigkeit herzustellen. Ferner bewirkt bei der

---

[1] E. Ebler, D.R.P.-Anmeldg. E., 18715, IV/12 m.

[2] Ausführliche Mitteilungen über diesen Gegenstand werden in Bälde in der Dissertation von W. Bender, Heidelberg, erscheinen.

[3] E. Ebler und M. Fellner, *Ber.* **44** (1911), 2332.

[4] E. Ebler und M. Fellner, *Z. anorg. Chem.* **73** (1911), 1—30.

[5] l. c.

[6] *Z. anorg. Chem.* **73** (1911), 30.

Verwendung von Kieselsäure als Adsorbens und nachheriger Verflüchtigung der Kieselsäure als Fluorid die Art der „Desadsorption“ keine weitere Anreicherung des Radiums in bezug auf das in der Adsorptionsverbindung enthaltene Barium. Außerdem ist die oft zu wiederholende Verflüchtigung der Kieselsäure umständlich und bezüglich der zu verwendenden Materialien auch teuer.

Im kolloidalen Mangansuperoxydhydrat-Gel fanden wir ein sehr gut geeignetes Adsorbens für Radiumsalze, bei dessen Verwendung die soeben geschilderten Mängel, die beim Arbeiten mit Kieselsäure auftreten, in Wegfall kommen. Es wurde früher schon eingehend darauf hingewiesen,[1] daß man die selektiv adsorbierende Einwirkung des Mangansuperoxydhydrats auf Radiumsalze allenthalben in der Natur beobachten kann. Die früher erwähnten Beispiele sind neuerdings von C. Engler und H. Sieveking um eine weitere Beobachtung an Baden-Badener Quellen vermehrt worden.[2]

Es wurde weiterhin früher[3] schon darauf hingewiesen, daß man besonders die Adsorption der Erdalkalimetalle seitens des Mangansuperoxyds sehr wohl rein chemisch als Bildung schwer löslicher Manganite bzw. Pyromanganite der Erdalkalimetalle auffassen kann und alle im folgenden beschriebenen Beobachtungen lassen sich in der einfachsten Weise dadurch erklären, daß man annimmt das Radiumsalz der manganigen bzw. pyromanganigen Säure sei erheblich schwerer löslich, als das entsprechende Bariumsalz.

Der Hauptvorzug bei der Verwendung des kolloidalen Mangansuperoxydhydrats gegenüber der Verwendung des Kieselsäuregels als Fällungsmittel für das Radium liegt darin, daß man das Adsorbens in einfacher Weise nach der Desadsorption wieder gewinnen kann, indem man das in den einfachsten Fällen nach der Desadsorption bzw. nach Abscheidung des adsorbierten Radiums verbleibende Manganchlorür in bekannter Weise in Mangansuperoxydhydrat überführt. Es werden aber im folgenden auch einige Versuche beschrieben die zeigen sollen, daß es möglich ist durch verdünnte Säure, durch Salzlösungen oder durch die Wirkung des elektrischen Stromes das an das Mangansuperoxyd gebundene Erdalkalimetall teilweise unter Erhaltung des Mangansuperoxdhydrats zu entfernen

---

[1] E. Ebler und M. Fellner, *Z. anorg. Chem.* **73** (1911), 9.

[2] *Zeitschr. f. Balneologie* **6** (1913), 214.

[3] *Z. anorg. Chem.* **73** (1911), 9.

und so durch „fraktionierte Desadsorption“ der an das Mangansuperoxydhydrat gebundenen Erdalkalimetalle (Barium und Radium) eine weitere Radium-Bariumtrennung zu bewirken.

Bezüglich der Darstellung des für die Adsorption geeigneten Braunsteins ist zu bemerken, daß sie viel weniger peinlich zu sein braucht, als die der bestadsorbierenden Kieselsäuregele. Es ist eigentlich jeder aus wässeriger Lösung gefällte Braunstein zur selektiven Adsorption des Radiums geeignet. Zwar zeigen sich bei der quantitativen Verfolgung der Adsorption Unterschiede sowohl in der Menge des von einer bestimmten Braunsteinart und -menge adsorbierten Erdalkalimetalles, als auch in dem Verhältnis der relativen Mengen adsorbierten Radiums und Bariums, doch sind diese Unterschiede geringe und lassen sich auch nicht in allen Fällen reproduzieren, weil es sich dabei offenbar um empfindliche Oberflächeneigenschaften des jeweilig ausgefällten Mangansuperoxydhydratgels handelt. Eines ist nur als in allen Fällen geltend zu bemerken: das Mangansuperoxydhydrat darf vermöge seiner Herstellung bezüglich seiner Adsorptionsfähigkeit für Erdalkalimetalle nicht schon abgesättigt sein, darf also nicht aus einer Lösung die Erdalkalisalze oder Schwermetallsalze enthält gefällt werden, weil aus solchen ja kein reines Mangansuperoxydhydrat, sondern zum Teil Manganite bzw. Pyromanganite der betreffenden Metalle ausfallen.

Es gilt dies besonders auch von dem bei Gegenwart eines großen Überschusses konzentrierter Manganosalzlösungen gefällten Mangansuperoxydhydrat, das bisweilen wesentliche Mengen Manganomanganite enthält, die sich mit Erdalkalisalzen nur in geringen Beträgen umsetzen.

Hingegen tut der Alkalimetallgehalt, d. h. die Beimengung von Alkalimanganiten bzw. Pyromanganiten der Radium-Bariumadsorption seitens des Mangansuperoxydhydrats keine Einbuße, weil sich die Alkalimanganite mit löslichen Erdalkalisalzen zu löslichen Alkalisalzen und schwer löslichen Erdalkalimanganiten bzw. -pyromanganiten umsetzen.

Von den vielen Möglichkeiten zur Herstellung des Mangansuperoxyds hat sich für unsere Zwecke als besonders einfach und billig die Reduktion der Alkalipermanganate in verdünnt wässeriger Lösung erwiesen. Besonders zweckmäßig ist im vorliegenden Falle die Reduktion des Permanganats durch Manganosalz (Manganchlorür), weil ja bei der der Adsorption notwendig folgenden Desadsorption in einfacher Weise Manganchlorür regeneriert werden kann und weil mit diesem Spuren eventuell verlorengegangenen

Radiums immer wieder in den Prozeß zurückkehren, und dadurch in Wirklichkeit nicht verloren gehen.

Aber auch andere Reduktionsmittel, wie z. B. Methylalkohol u. a. m. haben sich zur Herstellung des Mangansuperoxyds aus Permanganat für die Zwecke der Erdalkaliadsorption als zweckmäßig erwiesen.[1]

Bezüglich der im folgenden in Tabellenform wiedergegebenen Versuche ist zu erwähnen, daß als radioaktives Ausgangsmaterial reines wasserfreies Radium-Bariumchlorid von dem jeweils angegebenen Radiumgehalte diente.[2]

Die Bariumbestimmungen wurden in der üblichen Weise durch Wägung des Bariums als Bariumsulfat ausgeführt.

Die Bestimmungen des Radiums geschahen durch Bestimmung der im Gleichgewichte befindlichen Radiumemanationsmenge durch Messung deren Gesamtstrahlung einschließlich der Strahlung der mit der Emanation im Gleichgewichte befindlichen „aktiven Beschläge" und Vergleichung mit der Strahlung einer Gleichgewichtsemanationsmenge, die unter denselben Bedingungen einer geeichten Standard-Radiumlösung entnommen wurde.[3]

I. Adsorption.

Die Herstellung der Radium-Barium-Mangansuperoxydhydratverbindungen erfolgt in der einfachsten Weise so, daß man eine bestimmte Menge Radium-Bariumchlorid in wässeriger Lösung mit einer bestimmten Menge frisch gefällten Braunsteins bei gewöhnlicher Temperatur eine Stunde lang schüttelte. Die Herstellung des Braunsteins geschah fast stets so, daß man im Sinne der Gleichung:

$$2\,MnO_4' + 3\,Mn'' + 2\,H_2O = 5\,MnO_2 + 4\,H'$$

[1] Auch durch Oxydation von Manganosalzen, z. B. mit Wasserstoffsuperoxyd oder Ozon erhält man kräftig Erdalkalimetalle niederschlagende Mangansuperoxydhydrate. — Bei der Schwerlöslichkeit des Barium- und Radiumsulfats darf man natürlich nicht von sulfathaltigen Materialien ausgehen, sondern wird stets die Chloride verwenden.

[2] Die Radiumgehalte dieser Ausgangsmaterialien entsprechen etwa den Verhältnissen in der Praxis, wo aus Erzen mittleren Urangehaltes nach Aufschließung der „Rohsulfate" anzureichende „Rohchloride" von etwa 10^{-5} bis 10^{-3}% Radium (Element) gewonnen werden (vgl. E. Ebler und W. Bender, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **46** (1913), 1572).

[3] Eine bewährte Versuchsanordnung hierfür wird in einem etwa gleichzeitig mit dieser Arbeit erscheinenden (Nov. 1913) Hefte der „Zeitschr. f. angewandte Chemie" und in dem Abschnitt „Die radioaktiven Substanzen" im II. Bande des „Chemiker-Kalenders für 1914" beschrieben.

zu 2 Molekülen Permanganat (in $^1/_5$-molarer wässeriger Lösung[1]) unter beständigem Umrühren 3 Moleküle Manganchlorür (in $^3/_2$-molarer wässeriger Lösung[1]) allmählich zutropfen ließ und nach beendeter Reaktion den abgeschiedenen Niederschlag abfiltrierte und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser auswusch.

Bei der Herstellung des Braunsteins aus Permanganat und Methylalkohol im Sinne der Gleichung:

$$2MnO_4' + 3CH_3OH = 2MnO_2 + 2OH' + 3CH_2O + 2H_2O$$ [2]

läßt man zu 2 Molekülen Permanganat[3] (in etwa 0.4-molarer wässeriger Lösung) unter stetem Umrühren bei etwa 80° langsam einen Überschuß (etwa 25% über die theoretisch notwendigen 3 Moleküle) Methylalkohol zutropfen und erwärmt event. nach dem Zulassen des gesamten Alkohols bis die Ausfällung vollständig ist, d. h. die über dem Braunsteinniederschlag stehende Flüssigkeit wasserhell erscheint. Da bei dieser Reaktion Alkali entsteht, wäscht man den Niederschlag erst mit stark verdünnter Salzsäure und dann bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser aus.

Die Braunsteinniederschläge werden zur Herstellung der Adsorptionsverbindungen sofort nach der Herstellung noch feucht mit den Radium-Bariumchloridlösungen geschüttelt.

Zwischen den beiden Braunsteinsorten, deren Herstellung soeben beschrieben wurde besteht, wie schon oben erwähnt wurde bezüglich der selektiven Adsorption von Radiumsalzen aus Radium-Bariumchloridlösungen kein wesentlicher Unterschied, wie zwei in Tabelle 1 wiedergegebene Versuche zeigen.

Unter Berücksichtigung des auf S. 79 Gesagten scheint danach ein wesentlicher Unterschied zwischen diesen beiden Braunsteinarten nicht zu bestehen, denn in der Größenordnung ist die Anreicherung des Radiums gegenüber dem Barium dieselbe.

Es ist wohl anzunehmen daß Temperatur und Schütteldauer die selektive Adsorption beeinflussen und zwar werden die Ver-

---

[1] Die erhebliche Verdünnung ist notwendig, weil sonst namentlich in der Wärme die entstehende freie Säure einen Teil des ausgefällten Braunsteins lösen würde.

[2] Es entsteht auch stets etwas Kohlensäure.

[3] Die Reaktion zwischen Permanganat und Methylalkohol kann bei größeren Permanganatkonzentrationen sehr heftig werden, so daß der ganze Gefäßinhalt umhergeschleudert wird. In der Kälte verläuft die Reaktion sehr langsam. Deshalb sorge man durch heftiges Rühren in der Wärme, daß jeder Tropfen Methylalkohol sofort oxydiert wird.

Tabelle 1.

Verwendetes $RaBaCl_2$ = 8.8 g; Radiumgehalt = $7.7 \cdot 10^{-5}$% Ra. Verwendeter Braunstein = 11 g MnO_2; geschüttelt in 150 ccm Wasser. Auf 10 Mol MnO_2 wurden verwandt 3.8 Mole $RaBaCl_2$.

Versuchsbezeichnung	Herstellungsweise des MnO_2	Adsorb. Ba in Proz. der Gesamt-Ba-Menge	Adsorb. Ra in Proz. der Gesamt-Ra-Menge	Adsorb. Ra in Proz. der adsorbierten Ba-Menge	Anreicherung[1]
200—50	$KMnO_4 + MnCl_2$	19.9	59	$2.30 \cdot 10^{-4}$	2.99
	$KMnO_4 + CH_3OH$	19.1	74	$2.65 \cdot 10^{-4}$	3.44

hältnisse vermutlich etwa so liegen, daß die Temperatur die Geschwindigkeit beeinflußt, mit der sich die endgültigen Adsorptionsgleichgewichte einstellen. Diese Frage soll Gegenstand einer späteren Untersuchung sein. Als vorläufiges für die Fälle der praktischen Anwendung der „auswählenden Adsorption“ zur „fraktionierten Anreicherung“ des Radiums gegenüber dem Barium genügendes Resultat sei nur festgestellt, daß bei Zimmertemperatur in einer Stunde unter den von uns gewählten Bedingungen die Adsorptionsgleichgewichte eingestellt sind. Wir haben deshalb zur Herstellung der Adsorptionsverbindungen bei Zimmertemperatur eine Stunde lang geschüttelt.

Die Tabelle 2 gibt über den Einfluß der Schütteldauer Auskunft.

Tabelle 2.

Verwendetes $RaBaCl_2$ = 4.5 g; Radiumgehalt = $1.14 \cdot 10^{-5}$% Ra. Verwendeter Braunstein = 22 g MnO_2; geschüttelt mit 100 ccm Wasser. Auf 10 Mol MnO_2 wurden verwandt 0.867 Mole $RaBaCl_2$.

Versuchsbezeichnung	Schütteldauer in Minuten	Bariumgehalt in Prozenten der Gesamt-Ba-Menge		Radiumgehalt in Prozenten der Gesamt-Ra-Menge	
		im Filtrat	im Rückstand	im Filtrat	im Rückstand
201—33	10	55.2	44.8	15.8	84.2
	30	67.5	32.5	21.7	78.3
	60	60.1	39.8	17.5	82.5
	120	47.2	52.9	14.6	85.4

Hierzu wurde aus Permanganat und Manganchlorür in der oben beschriebenen Weise dargestellter Braunstein stets im gleichen Mengenverhältnisse und bei Zimmertemperatur verschiedene Zeiten mit Radium-Bariumchloridlösung geschüttelt und danach der Braun-

[1] Unter den Zahlen in der Rubrik „Anreicherung“ ist in dieser und den folgenden Tabellen zu verstehen der Quotient:

$$\frac{\text{Gehalt der Adsorptionsverbindung an Radium in Proz. des adsorbierten Bariums}}{\text{Prozentgehalt an Radium im angewandten Radium-Bariumchlorid.}}$$

stein rasch filtriert und mit kaltem Wasser nachgewaschen. In den Filtraten, sowie in den in Salzsäure gelösten Rückständen wurde sowohl Radium als auch Barium quantitativ bestimmt. Man sieht, daß offenbar schon nach etwa 10 Minuten das Gleichgewicht eingestellt ist.[1] Einstündiges Schütteln wird also stets genügen.

Anstatt wie beschrieben für die Zwecke der Adsorption das Mangansuperoxydhydrat erst zu fällen und dann mit der anzureichernden Radium-Bariumchloridlösung zu schütteln oder zu rühren, kann man in viel einfacherer Weise auch so verfahren, daß man den Braunsteinniederschlag bei Gegenwart der zu adsorbierenden Radium-Bariumchloridlösung erzeugt. Man darf nur den Mangansuperoxydniederschlag, der in diesem Falle schon die Adsorptionsverbindung enthält, nachher mit nicht konzentrierterer als $^1/_{20}$-norm. Salzsäure (am besten nur mit Wasser) auswaschen, weil konzentriertere Salzsäure bereits erheblich zersetzend auf die Erdalkalimanganite einwirkt. — Bei Erzeugung des Braunsteins aus Permanganat und Manganochlorid im Sinne der Gleichung:

$$2\,MnO_4' + 3\,Mn'' + 2\,H_2O = 5\,MnO_2 + 4\,H'$$

ist aus demselben Grunde von vorne herein für genügende Verdünnung zu sorgen, weil bei dieser Reaktion freie Säure entsteht.

Tabelle 3 gibt die Resultate einiger solcher Versuche mit verschiedenen Salzsäure-Endkonzentrationen unter sonst gleichen Bedingungen wieder. Es wurde der Permanganatlösung in der für die Einstellung der angegebenen Salzsäure-Endkonzentrationen berechneten Verdünnung zuerst das Radium-Bariumchlorid zugefügt und dann die Fällung mit Manganchlorid bei Zimmertemperatur unter ständigem Rühren vorgenommen.

Tabelle 3.

Verwendetes $RaBaCl_2$ = 7.3 g; Radiumgehalt = $7.7 \cdot 10^{-5}$% Ra. Verwendeter Braunstein = 8.5 g MnO_2. Auf 10 Mol MnO_2 wurden verwendet 3 Mole $RaBaCl_2$.

Versuchsbezeichnung	Salzsäure-Endkonzentration	Adsorb. Ba in Proz. der Gesamt-Ba-Menge	Adsorb. Ra in Proz. der Gesamt-Ra-Menge	Adsorb. Ra in Proz. der adsorbierten Ba-Menge	Anreicherung
200 - 49	0.4 - norm.	14.0	30.8	$1.92 \cdot 10^{-4}$	2.49
	0.04 „	14.7	40.9	$2.46 \cdot 10^{-4}$	3.19
	0.004 „	13.5	38.9	$2.19 \cdot 10^{-4}$	2.84

[1] Es liegt in der Art der mechanischen Scheidung des Festen vom Flüssigen eine gewisse Willkür; daher rühren wohl die Abweichungen der Zahlen. Wir haben stets rasch abgesaugt und rasch mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Bariumreaktion nachgewaschen.

Man sieht, daß man die Säurekonzentration in der Kälte bis etwa $^1/_{20}$-norm. anwachsen lassen kann, ohne eine wesentliche Desadsorption befürchten zu müssen.

Man kann auch die oben erwähnte Reaktion zwischen Permanganat und Methylalkohol dazu benutzen, um bei gleichzeitiger Anwesenheit gelösten Radium- und Bariumsalzes die Adsorptionsverbindung mit niederzureißen, indem man der Permanganatlösung zunächst die anzureichernde Radium-Bariumlösung zufügt und dann die Fällung des Braunsteins mit Methylalkohol vornimmt. Es ist hierbei nur zu berücksichtigen, daß infolge des alkalisch Werdens der Lösung während der Fällung und infolge von Carbonatbildung im Sinne der Gleichungen:

$$2\,MnO_4' + 3\,CH_3OH = 2\,MnO_2 + 2\,OH' + 3\,CH_2OH + 2\,H_2O$$

und

$$2\,MnO_4' + CH_3OH = 2\,MnO_2 + CO_3'' + 2\,H_2O.$$

ein Teil des Bariums und des Radiums durch einfache Fällung als Carbonate niedergeschlagen werden kann, wodurch aber weiter keine relative Anreicherung des einen Erdalkalimetalls gegen das andere bewirkt wird.

In der Tabelle 4 sind die Ergebnisse einiger Versuche wiedergegeben, bei denen sowohl der Radiumgehalt des Ausgangsmateriales als auch die in jedem Falle pro Mol angewandtes Radium-Bariumsalz verwendeten Braunsteinmengen verschieden sind. Man sieht aus diesen sowohl wie aus den Versuchen der vorhergegangenen Tabellen,

Tabelle 4.

Versuchsbezeichnung	Art der Darstellung der Adsorptionsverbindung	Verw. Menge $BaRaCl_2$ in Molen auf 10 Mole MnO_2	Ra-Gehalt des angewandten $RaBaCl_2$ in %	Adsorb. Ra in Proz. der Gesamt-Ra-Menge	Adsorb. Ba in Proz. der Gesamt-Ba-Menge	Ra-Gehalt d. Adsorptionsverb. in Proz. des darin enthalt. Ba	Anreicherung
201–14	1 std. Schütteln in der Kälte mit 160 ccm H_2O	2.31	$8.35 \cdot 10^{-5}$	64	21	$2.40 \cdot 10^{-4}$	2.84
201–20	do.	0.578	$1.16 \cdot 10^{-5}$	78	31	$3.07 \cdot 10^{-5}$	2.65
200–42	Der Braunstein wurde in der $RaBaCl_2$-Lösung ausgefällt	3	$7.69 \cdot 10^{-5}$	30	14	$1.96 \cdot 10^{-4}$	2.54
201–22	1 std. Schütteln in der Kälte mit 160 ccm H_2O	0.596	$1.16 \cdot 10^{-5}$	93	65	$1.47 \cdot 10^{-5}$	1.26
201–25	do.	0.959	$1.05 \cdot 10^{-5}$	88	60	$1.55 \cdot 10^{-5}$	1.48
201–15	do.	0.116	$8.35 \cdot 10^{-5}$	87	48	$1.66 \cdot 10^{-4}$	1.99
201–16	do.	0.154	$8.35 \cdot 10^{-5}$	81	62	$1.14 \cdot 10^{-4}$	1.36

daß in jedem Falle in dem Mangansuperoxydhydrat eine Anreicherung des Radiums in bezug auf das Barium stattgefunden hat; darin besteht ja eben das Wesentliche dieser „auswählenden Adsorption". — Die Zahlenwerte dieser „Anreicherung" sind verschiedene und hängen außer von Umständen, die man wie z. B. die Oberflächeneigenschaften nicht genau reproduzieren kann,[1] von der relativen Menge des verwendeten Mangansuperoxydhydrats ab. Die Werte der „Anreicherung" sind deshalb in gewissem Sinne reziprok den „Ausbeuten" an Radium, d. h. dem Prozentsatze der Gesamtradiummenge, der adsorbiert wurde.[2] Je nachdem also in bestimmten praktischen Fällen die Aufgabe gestellt ist, entweder aus einem bestimmten Radium-Bariumpräparat möglichst rasch ein bestimmtes höherprozentiges Radium-Bariumpräparat zu bereiten, wobei ein Teil des Radiums in Form eines niedrigerprozentigen Radium-Bariumpräparates gewonnen werden darf, oder aber die Aufgabe gestellt ist, in einem gegebenen Radium-Bariumpräparat unter möglichster Gewinnung des gesamten Radiums in Form eines einheitlichen Präparates das Radium anzureichern, wird man kleinere oder größere Braunsteinmengen zur Adsorption verwenden und im letzteren Falle die Adsorption nach jeweilig vorausgegangener Desadsorption öfters wiederholen müssen, um bei Erzielung guter „Ausbeuten" an Radium, ein gewisses Maß der „Anreicherung" an Radium zu bewirken. Man sieht aus den verschiedenen wiedergegebenen Resultaten, daß innerhalb der angewandten Radiumkonzentrationen etwa bei Verwendung von 20 Mol. MnO_2 auf 1 Mol. Radium-Bariumchlorid das Radium sehr vollständig adsorbiert wird. Für die Praxis spielt die Menge zu verwendenden Braunsteins wirtschaftlich keine Rolle, da bei der Desadsorption das Mangan stets in einer direkt weiter zu verwendenden Form wiedergewonnen werden kann.[3]

Es sei hier bemerkt, daß man ein in bezug auf die Menge adsorbierten Radiums, als auch in bezug auf die „Anreicherung" etwas günstigeres Ergebnis in einer Adsorption dadurch erreichen kann, daß man die Adsorptionsverbindung bei gleichzeitiger Anwesenheit eines großen Überschusses eines anderen Salzes (z. B. Natrium-

[1] Vgl. S. 79.

[2] Bei Verwendung abnorm großer Mangandioxydmengen dürfte wohl alles Barium und Radium adsorbiert werden, wobei dann praktisch gar keine Ra/Ba-Anreicherung mehr eintritt.

[3] Bei größeren Radiumkonzentrationen wird man bei der Adsorption mit einer hohen „Ausbeute" an Radium eine entsprechend geringere „Anreicherung" erwarten müssen. Hier hilft dann die „fraktionierte Desadsorption".

chlorid, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid u. a. m.) erzeugt. Die hierzu in Tabelle 5 wiedergegebenen Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß man den frisch hergestellten Braunsteinniederschlag in der oben angegebenen Weise mit dem Radium-Bariumchlorid schüttelte, für letztere jedoch als Lösungsmittel eine konzentrierte Salzlösung benutzte. Nach dem Abfiltrieren wurde mit der betreffenden konzentrierten Salzlösung ausgewaschen.

Tabelle 5.

Verwendetes $RaBaCl_2$ = 5 g; verwendeter Braunstein = 22 g MnO_2.

Versuchsbezeichnung	Darstellung der Adsorptionsverbindung	Verw. $RaBaCl_2$ auf 10 Mol. MnO_2 in Molen	Ra-Gehalt des verw. $RaBaCl_2$ in Gew.-Proz. Radium	Adsorbiert. Ba in Proz. d. Gesamt-Ba-Menge	Adsorbiert. Ra in Proz. d. Gesamt-Ra-Menge	Ra-Gehalt d. Adsorptionsverbdg. in Proz. d. mitadsorbierten Ba-Menge	Anreicherung
201–24	Schütteln mit 200 ccm gesättigt. NaCl-Lösg.	0.96	$1.05 \cdot 10^{-5}$	25.5	64.2	$2.62 \cdot 10^{-5}$	2.50
201–28	Schütteln mit 120 ccm gesättigt. $MgCl_2$-Lösg.	0.96	$1.37 \cdot 10^{-5}$	55.6	79.6	$2.43 \cdot 10^{-5}$	1.82

II. Desadsorption.

Es wurde im vorhergehenden Abschnitte gezeigt, daß man durch frisch gefällten Braunstein in verschiedener Weise aus Radium-Bariumsalzlösungen das Radium und einen Teil des Bariums — beide offenbar an das Mangansuperoxydhydrat gebunden — entfernen kann und zwar derart, daß das Verhältnis Radium:Barium im Niederschlage ein größeres ist, als in der Lösung von der man ausging; durch geeignete Wahl der Braunsteinmenge läßt sich dabei auch erreichen, daß das Radium praktisch vollständig niedergerissen wird. Für alle praktischen Zwecke kommt es nun aber darauf an das adsorbierte Radiumsalz vom Braunstein wieder zu trennen; dadurch wieder lösliches und reines Radium-Bariumsalz höherer Radiumkonzentration zu gewinnen und dieses durch evtl. oftmals zu wiederholende Adsorption und Desadsorption in bezug auf seinen Radiumgehalt anzureichern. Die einfachste Weise zur Erreichung dieses Zieles besteht darin, die Mangansuperoxyd-Radium-Bariumverbindung in heißer Salzsäure aufzulösen und aus der erhaltenen Lösung — evtl. nach dem Vertreiben des Chlors — das Radium durch Einleiten von Salzsäuregas zu fällen. Wie früher gezeigt wurde[1] fällt dabei das Radium

[1] E. Ebler u. W. Bender, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **46** (1913), 1571.

vollständig in Form reinen Radium-Bariumchlorids aus, während etwa 30% des Bariums in Lösung bleiben, so daß man also auch bei dieser Operation gleichzeitig eine Anreicherung des Radiums vornimmt. Die Tabelle 6 gibt über einen solchen Versuch Auskunft, wobei aus einer bestimmten und definierten Menge Radium-Bariumchlorid zuerst die Adsorptionsverbindung an Braunstein hergestellt, diese sofort in Salzsäure gelöst und aus der erhaltenen Lösung mit Salzsäuregas wieder Radium-Bariumchlorid gefällt wurde. Aus den zuletzt erhaltenen Mangan-Chlorürlösungen läßt sich für die folgenden Adsorptionen in der oben beschriebenen Weise wieder Braunstein fällen.

Tabelle 6.

Versuchs-bezeichg.	Angew. Ra-Ba-Chlorid in g	Ra-Gehalt d. angew. Ra-Ba-Chlorids in %	Wieder-gew. Ra-Ba-Chlor. in g	Ra-Gehalt des wieder-gew. Ra-Ba-Chlorids	Menge des wie-dergew. Ra in Proz. d. Gesamt-Ra-Menge	An-reicherg.
201–18	5	$1.09 \cdot 10^{-5}$	2.58	$1.74 \cdot 10^{-5}$	82.7[1]	1.6

Bei dieser Arbeitsweise finden auf dem Wege von einer Radium-Bariumchlorifraktion bis zur nächsten Radium-Bariumchloridfraktion zwei „Anreicherungsschritte“ statt; der eine bei der Herstellung der Adsorptionsverbindung und der zweite bei der fraktionierten Ausfällung des Radiums aus deren Lösung mit Salzsäure. Die eigentliche „Desadsorption“ verläuft, wenn man die Verbindung der Erdalkalien mit dem Mangansuperoxyd vollständig in Salzsäure löst, für Radium und Barium gleich. Es ist nun sehr naheliegend, zwischen die beiden vorhin erwähnten „Anreicherungsstufen“ eine dritte Anreicherungsstufe einzufügen derart, daß man in der fertigen Adsorptionsverbindung, aber vor deren endgültigen Auflösung durch Wegnahme von Barium das Radium anreichert.

Da es sich bei diesen Adsorptionsverbindungen, wie weiter oben erwähnt wurde, wohl um nichts anderes als die Bildung von Manganiten bzw. Pyromanganiten des Bariums und des Radiums handelt, und da solche Erdalkalimanganite bekannterweise leicht zersetzliche Salze sind, die sich mit Säure- und Salzlösungen bis zur Einstellung eines bestimmten Gleichgewichtes umsetzen und da alle solche Gleichgewichte naturgemäß für das Radiumsalz quanti-

[1] Der Verlust an Radium läßt sich noch erheblich verkleinern, indem man bei der Herstellung der Adsorptionsverbindung eine genügend große Braunsteinmenge verwendet, worauf in diesem Versuche nicht besonders geachtet wurde (vgl. das auf S. 85 Gesagte).

tativ anders liegen als für das Bariumsalz, ergeben sich aus der Ausnutzung solcher Gleichgewichtsunterschiede eine ganze Anzahl Möglichkeiten der Trennung des an Mangansuperoxydhydrat gebundenen Radiums und Bariums.

Schon durch Behandeln der Adsorptionsverbindungen mit verdünnter Salzsäure erzielt man eine „auswählende Desadsorption", indem von der Säure relativ viel mehr Barium als Radium gelöst wird. Wir behandelten nach dem im 1. Abschnitt geschilderten Verfahren dargestellte Adsorptionsverbindungen mit verdünnter Salzsäure in der Kälte und in der Wärme. Die Resultate sind in Tabelle 7 wiedergegeben:

Tabelle 7.

Versuchsbezeichg.	Adsorptionsverbindung: Ba-Gehalt in g $BaCl_2$	Adsorptionsverbindung: Ra Gehalt in Proz. des Ba	Behandlung	Ba-Geh. in Proz. des Gesamt-Ba: im Rückst.	Ba-Geh. in Proz. des Gesamt-Ba: im Filtrat	Ra-Geh. in Proz. des Gesamt-Ra: im Rückst.	Ra-Geh. in Proz. des Gesamt-Ra: im Filtrat	Ra-Gehalt d. Rückstandes in Proz. des noch darin vorhandenen Ba	Anreicherung d. Ra in d. Adsorptionsverbindung
201–6	0.675	$1.42 \cdot 10^{-4}$	1 st. Schütteln in d. Kälte m. 1-n. Salzs.	28.7	71.3	67.8	32.2	$3.35 \cdot 10^{-4}$	2.36
201–12	6.891	$7.14 \cdot 10^{-5}$	1 st. Kochen unter Rühr. m. 1-n. Salzs.	9.2	91.8	31.8	68.2	$2.49 \cdot 10^{-4}$	3.49

Es ist bekannt,[1] daß sich die Manganite der Erdalkalimetalle mit den Lösungen anderer Metalle je nach deren Menge und Kon-

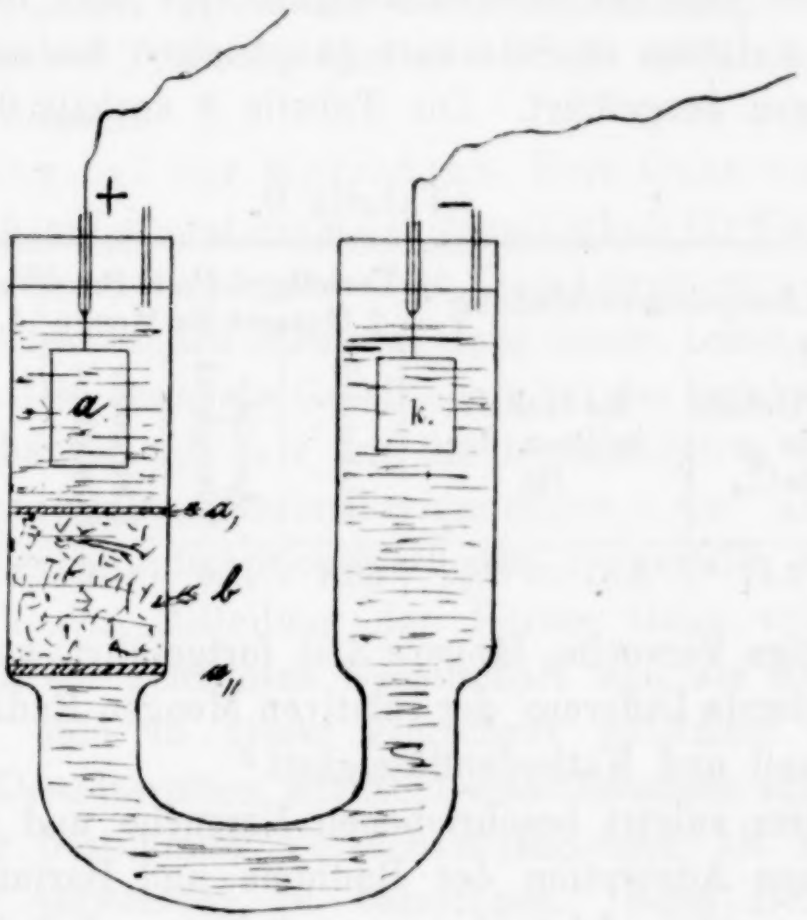
Tabelle 8.

Versuchsbezeichg.	Adsorptionsverbindung: Ba-Gehalt in g $BaCl_2$	Adsorptionsverbindung: Ra Gehalt in Proz. des Ba	Behandlung mit 100 ccm bei 15° gesättigten	Ba-Geh. in Proz. des Gesamt-Ba: im Rückst.	Ba-Geh. in Proz. des Gesamt-Ba: im Filtrat	Ra-Geh. in Proz. des Gesamt-Ra: im Rückst.	Ra-Geh. in Proz. des Gesamt-Ra: im Filtrat	Ra-Gehalt d. Rückstandes in Proz. des noch darin vorhandenen Ba	Anreicherung d. Ra in d. Adsorptionsverbindung
201–22	2.06	$1.47 \cdot 10^{-5}$	NaCl-Lsg. bei 100° (Rühren)	36.1	63.9	74.8	25.1	$3.05 \cdot 10^{-5}$	2.07
201–20	1.65	$2.46 \cdot 10^{-5}$	NaCl-Lsg. bei 15° (Schütteln)	23.8	76.2	77.1	22.9	$6.96 \cdot 10^{-5}$	2.83
201–25	3.19	$1.64 \cdot 10^{-5}$	$MgCl_2$-Lsg. bei 15° (Schütteln)	55.9	44.1	90.7	8.9	$2.60 \cdot 10^{-5}$	1.59
201–23	2.05	$2.51 \cdot 10^{-5}$	$CaCl_2$-Lsg. bei 15° (Schütteln)	42.0	58.5	77.0	22.9	$4.72 \cdot 10^{-5}$	1.88

[1] Gorgeu, *Ann. Chim. Phys.* [3] **66** (1862), 161. — Volhard, *Ann. d. Chemie* **198** (1879), 321.

zentration mehr oder weniger vollständig umsetzen zu löslichem Erdalkalimetallzalz und dem entsprechenden Metallmanganit. Auch hierbei liegen die sich einstellenden Gleichgewichte für die Radiummanganite anders als für die Bariummanganite, so daß sich hieraus eine Fülle von Möglichkeiten für die Radium-Bariumtrennung in den Adsorptionsverbindungen ergibt. Besonders bemerkenswert ist für unsere Zwecke die von GORGEU[1] beobachtete Umsetzung von Erdalkalimanganiten mit Manganchlorür, weil hierbei jedes fremde Metall vermieden wird. In Tabelle 8 geben wir einige Versuche dieser Art wieder.

Der eine von uns hat früher gezeigt, daß man auch durch Elektrolyse die Adsorptionsverbindungen spalten kann.[2] Auch diese



elektrolytische Zersetzung der Erdalkalimanganite erfolgt beim Radium- und Bariummanganit nicht gleichmäßig, sondern bezüglich der relativen gespaltenen Mengen verschieden. Man kann sich der verschiedensten Versuchsordnungen bedienen, worauf früher ebenfalls hingewiesen wurde.[3]

---

[1] l. c.

[2] E. EBLER, Communications VIII. International Congress of Applied Chemistry, 1912; Section II. Inorganic Chemistry. Vol. II. p. 91—93.

[3] l. c.

Wir brachten in ein U-förmiges Gefäß der in der Figur dargestellten Form zwischen die Filtrierplatten $a_,$ und $a_{,,}$ durch Ansaugen auf $a_{,,}$ und Aufpressen von $a_,$ die nach einer der im vorigen Abschnitt beschriebenen Methoden dargestellte Adsorptionsverbindung b in bestimmter Menge und definierter Radium- und Bariumkonzentration.

Sodann wurde der ganze Apparat bis über die aus Platin gefertigten Elektroden (Anode a) (Kathode k) mit etwa $^1/_1$-norm. Salzsäure gefüllt[1] und dann während etwa 4 Stunden ein Gleichstrom durch den Apparat geschickt. Die Potentialdifferenz zwischen a und k betrug während dieser Zeit 35—50 Volt, und die Stromstärke etwa 4 Amp. Nach Unterbrechung des Stromes wurde der Apparat vorsichtig auseinandergenommen und sowohl in der Kathodenflüssigkeit und der Anodenflüssigkeit, als auch in dem Rückstand nach dem Auflösen in Salzsäure quantitative Radium- und Bariumbestimmungen ausgeführt. Die Tabelle 9 enthält die Resultate:

Tabelle 9.

Versuchsbezeichnung	Adsorptionsverbindung		Verteilg. d. Ba in Proz. d. Gesamt-Ba-Menge			Verteilg d. Ra in Proz. d. Gesamt-Ra-Menge		
	Ba-Gehalt in g $BaCl_2$	Ra-Gehalt in Proz. des Ba	Rückstand	Anodenflüssigkeit	Kathodenflüssigkeit	Rückstand	Anodenflüssigkeit	Kathodenflüssigkeit
201–32	2.47	$9.87 \cdot 10^{-5}$%	88.4	1.6	10.0	95.0	0.6	4.4

Derartige Versuche, längere Zeit fortgeführt, geben eine immer größer werdende Differenz der relativen Mengen Radium und Barium im Rückstand und Kathodenflüssigkeit.[2]

Aus dem zuletzt beschriebenen Versuche und der weiter oben beschriebenen Adsorption des Radiums und Bariums durch frisch gefällten Braunstein folgt übrigens mit Notwendigkeit, daß bei einer einfachen Elektrolyse einer Radium-Bariumlösung aus einem Anodenraum durch eine Schicht frisch gefällten Braunsteins hindurch in

[1] Man muß beim Einfällen der Flüssigkeit sehr darauf achten, daß sich in der Braunsteinschicht keine Luftblasen fangen, weil diese dann an den engeren Stellen des Rohres den Stromdurchgang verhindern können.

[2] Die Konzentrationsdifferenzen sind zwar kleine, liegen aber weit außerhalb der Beobachtungsfehler. Weitere und abgeänderte derartige Versuche sind im Gange. In der Anodenflüssigkeit finden sich die beiden Metalle wohl nur infolge von Diffusionsvorgängen, wenn man nicht eine geringfügige Komplexbildung annehmen will. Weitere Versuche sollen dies entscheiden.

einen Kathodenraum eine weitgehende Trennung des Radiums und Bariums erfolgen muß.

Über derartige Versuche soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Es sei zum Schlusse darauf hingewiesen, daß die in dieser Abhandlung geschilderten Prinzipien der Trennung des Radiums und Bariums keineswegs auf Radium und Barium beschränkt sind; es handelt sich vielmehr dabei um ganz allgemeine Prinzipien, die besonders dazu geeignet scheinen, kleinste Mengen eines Stoffes von größeren Mengen eines ihm sehr ähnlichen Stoffes zu trennen.

Gerade an solchen Problemen ist die Chemie der seltenen Erden und die Chemie der Radioelemente besonders reich; und da gerade auf diesem Gebiete die gewöhnlichen analytischen Methoden zu versagen pflegen,[1] hoffen wir die in dieser Abhandlung beschriebenen neuen Prinzipien der Trennung ähnlicher Stoffe auf andere Elemente übertragen zu können.

Bemerkung bei der Korrektur: Herr Graf von Schwerin teilt mir mit, daß im Laboratorium der „Gesellschaft für Elektroosmose“ in Frankfurt a. M. seit längerer Zeit Desadsorptionsversuche, teils mit Hilfe des elektrischen Stromes, teils durch Ionenaustausch im Gange sind. — Die genannte Gesellschaft hat die Erfahrungen dieser Arbeiten unabhängig von mir auf die Desadsorption der Mangansuperoxydhydrat-Radium-Bariumverbindungen, die nach meinen oben beschriebenen Adsorptionsmethoden hergestellt wurden, angewandt. Nach der Mitteilung der Herren Graf von Schwerin und Traun von der genannten Gesellschaft sind die Resultate, die voraussichtlich bald in dieser Zeitschrift publiziert werden und bezüglich der Desadsorption mit Neutralsalzlösungen erzielt wurden, bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen als sehr günstig und praktisch verwertbar zu bezeichnen. Beim Behandeln der Adsorptionsverbindung mit Salzlösungen wird unter Wahrung eines hohen Prozentsatzes des Radiums an dem Braunstein die weitaus größte Menge des Bariums aus der Adsorptionsverbindung entfernt. — Die Behandlung von Adsorptionsverbindungen mit Salzlösungen ist der „Gesellschaft für Elektroosmose“ in Frankfurt a. M. durch Patentanmeldung vom Juni ds. J. geschützt. E. Ebler.

[1] E. Ebler u. M. Fellner, *Z. anorg. Chem.* **72** (1911), 233.

Heidelberg, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. August 1913.

Zirkonhypophosphit ein lichtempfindliches Zirkonsalz.

Von

O. Hauser und H. Herzfeld.

Bei Gelegenheit der Nachprüfung der Reaktionen des Zirkons beschäftigten uns auch eingehend die Verbindungen des Zirkonoxyds mit den verschiedenen Oxyden des Phospbors.

Über die Salze des Zirkons mit Phosphorsäure und ihren verschiedenen Hydratationsstufen werden wir in einer besonderen Arbeit berichten.

Das Subphosphat der Zirkonerde wird leicht erhalten indem man eine mäßig angewärmte Lösung von Zirkonnitrat in verdünnter Salzsäure mit überschüssigem Natriumphosphat fällt. Es bildet einen fein kristallinischen Niederschlag und ist in verdünnten Mineralsäuren so gut wie unlöslich. Diese letztere Eigenschaft teilt es mit dem in letzter Zeit durch die Untersuchungen von Rosenheim[1] und von Wirth[2] näher bekannt gewordenen Thorium subphosphat. Bei der Abscheidung des Thoriums nach der Subhosphatmethode ist also die Gegenwart von Zirkon schädlich.

Die Analyse des lufttrockenen Präparats ergab die Formel $Zr(PO_3)_2H_2O$.

	Ber.:	Gef.:
ZrO_2	46.07	46.48
PO_2	47.18	47.21

Zur Analyse wurde mit Soda und etwas Salpeter geschmolzen, die Schmelze mit heißem Wasser ausgezogen. Das Filtrat wurde beiseite gestellt; das Filter mit dem unlöslichen Niederschlag verglüht und erneut mit Soda geschmolzen, hernach die Schmelze mit reinem Wasser extrahiert und filtriert. Dann wurden die Filtrate vereinigt, mit Salpetersäure angesäuert und die Phosphorsäure mit Ammonmolybdat als AmmoniumPhosphor-Molybdat gefällt und gewogen. Der Schmelzrückstand löste sich auf dem Filter leicht und

[1] *Chem. Ztg.* **1912**, 82.

[2] *Zeitschr. angew. Chemie* **1912**, 1676. — *Chem. Ztg.* **1913**, 733.

vollständig in warmer verdünnter Salzsäure, ein sicheres Zeichen,[1] daß die Trennung von der Phosphorsäure vollständig war.

Wie das Thoriumsubphosphat bei der Monazitanalyse zur raschen Trennung des Thoriums von den dreiwertigen Erden benutzt wird, so wäre eventuell auch das Zirkoniumsubphosphat zu gedachtem Zweck brauchbar. Indessen besteht zurzeit kein Bedürfnis nach einer solchen Methode.[2]

Interessantere Eigenschaften als das Subphosphat des Zirkonimus weist sein Salz mit unterphosphoriger Säure auf.

Versetzt man eine Lösung von reinem Zirkonnitrat in Wasser mit unterphosphoriger Säure, so bildet sich zunächst ein amorpher Niederschlag, der sich in einem Überschuß des Fällungsmittels langsam wieder löst. Sollte die Wiederauflösung nicht vollständig sein, so ist das einer Verunreinigung der unterphosphorigen Säure mit phosphoriger Säure zuzuschreiben und man filtriert, nach reichlichem Zusatz der unterphosphorigen Säure, ab.

In diesen Lösungen ist das Zirkon in Form eines komplexen Anions enthalten, denn bei der Elektrolyse geht das Zirkon mit der unterphosphorigen Säure an den positiven Pol. Die dazu gehörige Säure ist in freiem Zustand nicht darstellbar; bei dem Versuch, sie aus den Lösungen abzuscheiden, erhielten wir immer das Zirkonhypophosphit selbst in ausgezeichneten Kristallisationen.

Am besten gelingt seine Darstellung durch Ausfällung mit Alkohol. Auf Zusatz von viel Alkohol setzen die nach obiger Angabe erhaltenen Lösungen bei längerem Stehen reichliche Mengen farbloser Kristalle ab, die durch ein hohes Lichtbrechungsvermögen ausgezeichnet sind. Sie zeigen im polarisierten Licht Doppelbrechung mit nahezu orientierter Auslöschung (gemessen 85—87°) und sind häufig zu schiefen Kreuzen verwachsen; der Kreuzungswinkel beträgt 60—65°.

Die Analyse der über Chlorcalcium getrockneten Substanz ergab die Formel $Zr(OPH_2O)_4$.

	Ber.:	Gef.:
ZrO_2	35.04	34.77
$H_2P_2O_3$	31.90	32.31

Die Analyse geschah wie bei dem Zirkoniumsubphosphat.

Im frischen lufttrockenen Zustand enthält die Substanz ein Molekül Kristallwasser, welches leicht abgegeben wird.

[1] Biltz und Mecklenburg, *Zeitschr. angew. Chem.* **1912**, 25. 2/10.

[2] l. c.

Das Zirkoniumhypophosphit zeigt eine eigentümliche Lichtempfindlichkeit. Bei direkter Sonnenbelichtung färbt es sich rasch tiefviolett an; in diffusem Tageslicht erfordert der Vorgang mehrere Wochen. Die Ursache der Erscheinung konnte bisher nicht sicher festgestellt werden. Unter dem Miskroskop zeigen die gefärbten Kristalle keine auffälligen Zersetzungserscheinungen.

Wir hoffen indes die auffällige Erscheinung noch klarstellen zu können.

Berlin, Technologisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juli 1913.

Die Zersetzung von Nitroprussiden durch einige Reagenzien.

Von

Kshitibhusan Bhaduri.[1]

Wenn ein Nitroprussid mit Natriumamalgam reduziert wird, so entwickelt sich Ammoniak, und es wird wieder ein Ferrocyanid gebildet nach der Gleichung

$$12\,Na_2Fe(NO)(CN)_5 + 8\,Na_2 + 54\,H = 10\,Na_4Fe(CN)_6 + 12\,NH_3 + Fe_2O_3 + 9\,H_2O;$$

wenn aber die Reduktion in neutraler Lösung stattfindet, wenn man z. B. das Nitroprussid mit dem Zink-Kupferpaar reduziert, so erhält man nicht Ammoniak, sondern Stickstoff.

$$4\,Na_2Fe(NO)(CN)_5 + 10\,H = 2\,Na_4Fe(CN)_6 + 8\,HCN + 2\,N_2 + H_2O + Fe_2O_3.$$

Die freigemachte Cyanwasserstoffsäure reagiert mit Zink unter Bildung von Zinkcyanid.

Wenn die Reduktion mit Natriumamalgam in saurer Lösung, z. B. in Gegenwart von Schwefelsäure stattfindet, so wird nicht aus dem ganzen Cyan wieder Ferrocyanid zurückgebildet, sondern ein Teil davon geht in Cyanwasserstoffsäure über. Die Reaktion findet nach der folgenden Gleichung statt:

$$4\,Na_2Fe(CN)_5(NO) + 19\,H_2SO_4 + 14\,Na_2 = 2\,FeNa[Fe(CN)_6] + 2(NH_4)_2SO_4 + 4\,H_2O + 17\,Na_2SO_4 + 8\,HCN.$$

Die Bildung von Berlinerblau ist zurückzuführen auf eine sekundäre Reaktion, indem das gebildete Ferrocyanid auf das Eisensalz einwirkt.

Die Reaktion der Chlorwasserstoffsäure ist sehr eigenartig. Erhitzt man damit sehr lange Zeit ein Nitroprussid in sehr verdünnter Lösung, so bemerkt man die Bildung eines Niederschlages, und eine große Menge von Cyanwasserstoff wird entwickelt. Bei der Prüfung des Niederschlages fand sich, daß er aus Eisen-Nitroprussid bestand. Diese Wirkung kann folgendermaßen erklärt werden. Zuerst wirkt die Chlorwasserstoffsäure nur zersetzend und diese Reaktion wird durch Gegenwart von Wasser kompliziert:

$$Na_2Fe(NO)(CN)_5 + 7\,HCl = 2\,NaCl + 5\,HCN + FeCl_3 + H_2O + Cl_2.$$

[1] Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. Koppel-Berlin.

Das Ferrichlorid reagiert dann mit dem Überschuß von Natrium-Nitroprussid, wobei Ferrinitroprussid entsteht. Alle Produkte der Reaktion sind nachgewiesen worden.

Wenn starke Schwefelsäure auf die Substanz einwirkt, so entwickeln sich nitrose Dämpfe, Cyanwasserstoffsäure, Kohlenmonoxyd und etwas Schwefeldioxyd. Die Bildung des letzteren wird dadurch gezeigt, daß beim Einleiten des entwickelten Gases in Wasser die entstehende Lösung Sulfatreaktion zeigt. Hierdurch wird bewiesen, daß Schwefeldioxyd entwickelt wurde, welches dann durch die nitrosen Dämpfe zu Schwefelsäure oxydiert worden ist. Wenn etwas von dem Rückstand in der Flasche mit Natriumhydroxyd behandelt wird, so erhält man Ammoniak, dessen Bildung folgendermaßen erklärt werden kann. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitroprussid bildet sich zuerst ein Ferrocyanid, neben nitrosen Dämpfen und Cyanwasserstoffsäure. Es ist bekannt, daß diese in Gegenwart von Wasser eine kleine Menge von Ammoniak und Kohlenmonoxyd liefert; nun wird das Ammoniak gleich nach seiner Bildung durch die Säure aufgenommen, so daß eine neue, wenn auch nur geringe Menge gebildet wird; diese wird wieder absorbiert, so daß die Reaktion sehr beschleunigt wird. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Ferrocyanide bildet sich Kohlenmonoxyd.

Behandelt man das Nitroprussid mit einem Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure, so entsteht eine weiße Verbindung, die bei Berührung mit Wasser unter Entwickelung nitroser Dämpfe Berlinerblau bildet. Da die Substanz nicht in reinem Zustand dargestellt werden konnte, so ist ihre Zusammensetzung unsicher.

Neutrale Kaliumpermanganatlösung wirkt nicht ein, wenn aber wenige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt werden, so tritt beim Kochen Reaktion ein, wobei sehr langsam Cyanwasserstoffsäure abgegeben wird.

Bei Behandlung eines Nitroprussids mit einem Gemisch von Äthylalkohol und Schwefelsäure erhält man Aldehyd, Cyanwasserstoffsäure, ein Ferrocyanid, Ammoniumsulfat und Methylcyanid. Die Bildung von diesem ist durch eine sekundäre Reaktion bedingt, nämlich durch die Wirkung von Cyanwasserstoffsäure auf Äthyl-Hydrosulfat in Gegenwart von Alkali; es bildet sich nämlich nur, wenn die in der Flasche verbleibende Flüssigkeit mit Kalilauge versetzt und gekocht wird.

Calcutta, Chemical Laboratory, Presidency College.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. September 1913.

Zur Kenntnis der Legierung von Selen und Jod.

Von

Ernst Beckmann und Erich Grünthal.

Nach den Ausführungen von E. Beckmann und R. Hanslian[1] kam die Beobachtung, daß Selen bei seiner kryoskopischen Bestimmung in Jod ein auffallend kleines Molekulargewicht (Se_1 bis Se_2) liefert, nicht durch einen dissoziierenden Einfluß der relativ hohen Temperatur des Schmelzmittels, + 114°, erklärt werden. Einmal gaben auch Versuche bei einer höheren Temperatur, + 183°, keine entsprechend niedrigeren Werte und sodann wurden in organischen Lösungsmitteln bei Temperaturen von + 4 bis + 277° große Moleküle Se_8 erhalten. Auch hat Schwefel in den analogen Versuchen stets nur große Moleküle S_7 bis S_8 geliefert. Für das normale Verhalten des Selens gegenüber Jod lag es nahe, eine Erklärung in der Entstehung einer Verbindung zu suchen, zumal eine solche bei den Schmelzen von Tellur und Jod sicher entsteht. Es ist aber schon erwähnt worden, daß gegen eine Vereinigung die von Pellini und Pedrina[2] ausgeführten Bestimmungen von Schmelz- und Erstarrungskurven sprechen. Die eigenen nachfolgend mitgeteilten Ausführungen solcher Versuche haben uns gezeigt, daß es besonders bei konzentrierten Lösungen über Erwarten schwierig ist, zuverlässige Resultate zu erhalten.

Mischungen von Jod mit ca. 1-, 2-, 5- und 10-Atomproz. Selen zeigten nach erfolgtem Schmelzen und darauf folgendem langsamen Abkühlen hei Anwendung von Außenbädern von Paraffin, die immer 8° unter der Temperatur im Schmelzrohr gehalten wurden, die Erscheinungen der Kryoskopie, d. h. zunächst Herabgehen unter den Schmelzpunkt bis zum beginnenden Erstarren und darauf Wiederansteigen bis zum kryoskopischen Erstarrungs-

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **80** (1913), 221.

[2] *Rend. Acc. Lincei* **17** II, Ser. 5 (1908), 78. Vgl. Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wiss. math. phys. Kl. **40** (1913), 890.

punkt. Bei weiterer Abkühlung trat kein deutlicher Haltepunkt auf; das Erstarren erfolgte schließlich glatt und vollständig. Auch beim Wiederanheizen konnte ein Haltepunkt außer dem kryoskopischen nicht wahrgenommen werden.

Bei ca. 18.5 Atomproz. Selen zeigte sich eine größere Neigung zu Unterkühlung; die allmählich flüssig werdende Masse blieb bei Zimmertemperatur noch etwa 10 Stunden weich und erstarrte endlich, was am besten daran erkannt wird, daß Ablösungen von der Glaswand bemerkbar werden. Wird nach vollem Erstarren langsam erwärmt, so zeigt sich bei ca. 57—58° ein Zusammensintern, welches aus dem Wiederanlegen der Masse an die Glaswand erkannt werden kann.

Bei 30 Atomproz. Selen traten ganz ähnliche Erscheinungen auf.

40 Atomproz. Selen lieferten eine geschmolzene Masse, die auf 36° abgekühlt werden konnte, ohne direkt zu erstarren; erst nach stundenlangem Rühren fand Festwerden statt, indem die Temperatur dabei freiwillig wieder auf etwa 51° anstieg. Die vollständig erstarrte Masse zeigt ein Wiederbeginnen des Schmelzens bei 57°.

50 Atomproz. Selen hielten die geschmolzene Mischung bis Zimmertemperatur flüssig; erst längeres Rühren führte zu völligem Erstarren unter gleichzeitigem freiwilligen Ansteigen der Temperatur bis gegen 46°.

Das Wiederschmelzen der erstarrten Masse beginnt bei 58°; hält man dabei die Außentemperatur auf 63°, so wird allmählich die ganze Mischung zu einem dünnflüssigen Liquidum geschmolzen. Ein Versuch, die 50 Atomprozent enthaltende flüssige Mischung etwas unter 58° durch Einimpfen von Jod, Selen oder erstarrter Schmelzmasse zum Erstarren zu bringen, mißlang auch bei stundenlangem Rühren. Erst nach Abkühlen auf 45° und nochmaligem Einwurf von Schmelzmasse fand allmählich unter ständigem Rühren Dickwerden und Erstarren statt, während die Temperatur freiwillig auf 57° wieder anstieg.

Im allgemeinen kann gesagt werden, daß bei geringer Konzentration an Selen die kryoskopischen Erstarrungspunkte sich leicht und sicher bestimmen ließen und auch beim Wiederanheizen der erstarrten Masse, wenn es nur langsam genug und gleichmäßig geschah, als Haltepunkte sich bemerkbar machten. Mit Zunahme der Konzentration wurde aber die Neigung zur Unterkühlung immer größer und die kryoskopische Bestimmung immer mehr erschwert. Auch beim Wiederanheizen der erstarrten Masse wurden die Haltepunkte immer unsicherer.

Außer den erwähnten sind weitere Haltepunkte weder beim Abkühlen noch beim Wiederanheizen oberhalb der Temperatur von 58° festgestellt worden. Die Temperatur von 58°, bei welcher eine Mischung mit 50 Atomproz. Selen restlos schmilzt, scheint auch für alle übrigen Mischungen der Beginn des Schmelzens bzw. Zusammensinterns zu sein. Bei dieser Temperatur kann mithin die Entstehung eines Eutektikums angenommen werden.

Geht man nun umgekehrt vom Selen aus und stellt unter Zu-

fügen von Jod Lösungen mit 10, 20, 30, 40 Atomproz. Jod her so zeigt sich eine noch größere Neigung zur Unterkühlung und Haltepunkte treten zwar auf, lassen sich aber weder beim Abkühlen noch beim Wiederanheizen sicher bestimmen. Dagegen läßt sich der kryohydratische Punkt beim Wiederschmelzen überall bei 57 bis 58° nachweisen.

Bei Steigerung des Jodgehaltes auf 50 Atomprozent wird eine Mischung erhalten, die mit der vorhin erwähnten, vom Jod aus durch Selenzusätze gewonnenen, übereinstimmt und bei ca. 58° vollständig zum Schmelzen gelangt.

Ob es ein Zufall ist, daß dem Kryohydrat die Zusammensetzung SeJ bzw. Se_2J_2 zukommt, mag dahingestellt bleiben. Mikroskopisch durch Beobachtung von Erstarrungs- und Schliffflächen zu entscheiden, ob hier eine einheitliche Substanz oder ein kryohydratisches Gemisch von Jod- und Selenkristallen vorliegt, ist nicht möglich gewesen. Bei Schwefel-Jodlegierungen entsteht ein analoges Kryohydrat mit 80.8 Atomprozenten Schwefel[1], entsprechend annähernd S_4J, welches bei 65.7° schmilzt.

Die starken Unterkühlungen und amorphen Ausscheidungen, welche die Beobachtungen sehr erschweren, stehen wohl im Zusammenhang mit der Neigung des Selens allotrope Modifikationen zu bilden, worauf auch der erwähnte negative Erfolg bei Einimpfen fester Substanz deutet. Nach unserer Ansicht bilden sich Verbindungen zwischen amorphem Selen und der übrigen Schmelzmasse.

Vereinigt man die Haltepunkte, welche beim Erstarren bzw. Wiederanheizen erhalten worden sind, so resultiert ein Diagramm, welches mit dem von Pellini und Pedrina mitgeteilten übereinstimmt, aber bei Gehalten zwischen 50 und 60 Atomproz. Selen unsicher läßt, was in diesem Konzentrationsbereich vor sich geht.

Behandlung des Kryohydrats mit Lösungsmitteln.

Zur Charakterisierung der Selen-Jodschmelze mit je 50 Atomprozent Jod und Selen sind noch folgende Versuche ausgeführt worden. Nachdem dieselbe mit Athylalkohol bei Zimmertemperatur extrahiert war, bis dieser farblos blieb, resultierte ein Rückstand, der immer noch Jod enthielt, wie sich bei weiterer Einwirkung von Lösungsmitteln ergab.

---

[1] Olivari, *Rend. Acc. Lincei* 17 II, Ser. 5 (1908), 514.

Verhalten des Rückstandes gegen Lösungsmittel.

Lösungsmittel:	Färbung: bei Zimmertemperatur	Färbung: beim Kochen
Äthylalkohol	farblos	zitronengelb
Schwefelkohlenstoff . .	schwach rosa	schwach rosa
Tetrachlorkohlenstoff . .	farblos	deutlich rot

Bestimmung des Jodgehaltes.

Durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 150 bis 170° resultierte ein farbloses Filtrat, das nach Entfernung des in Lösung gegangenen Selens durch Reduktion mit Hydrazinsulfat und Bestimmen des Jods als Silberjodid ergab: I. J = 5.48%; II. J = 4.90%.

Früher waren von E. Beckmann und R. Hanslian beim Extrahieren mit Methylalkohol in der Kälte Rückstände erhalten worden, welche bis zu 10% Jod enthielten, mithin ist der Jodgehalt des Rückstandes sehr schwankend und hängt von der Art des Lösungsmittels, der Temperatur und der Dauer der Extraktion ab.

In einem auf 100—110° geheizten Trockenschrank kann aus dem jodhaltigen Rückstand alles Jod ausgetrieben werden, eine Probe des obigen Präparates lieferte dabei 3.90% Jod (aus dem Gewichtsverlust bestimmt).

Da Selen beim Erhitzen auf 76—77° sich infolge der Umwandlung in eine allotrope Modifikation von selbst weiter erhitzt (im günstigsten Falle bis auf 214°), so könnte beim Erhitzen größerer Mengen auf 100—110° diese Temperatur bedeutend überschritten werden. Zeigt der Rückstand eine Sinterung oder Schmelzung, so ist nach Verreiben das Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz zu wiederholen.

Die verschiedenen Gehalte der beiden untersuchten Proben des obigen Präparates müssen auf ungleichmäßige Verteilung des Jods geschoben werden.

Wurde das Extrahieren im Rückflußkühler mit siedenden Lösungsmitteln sehr lange fortgesetzt, so gelang es auch mit diesen, das Jod völlig zu extrahieren. Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff, der nach Obach gereinigt war, gelang es in ca. 14 Tagen. Der Schwefelkohlenstoff färbte sich auch dann noch, aber nur gelblich, weil etwas Selen in Lösung ging.

Mit rückfließendem Tetrachlorkohlenstoff wurde alles Jod in ca. 8 Tagen entfernt. Auch hier ging etwas Selen in Lösung, das

sich aber im Siedekölbchen in dunklen Flitterchen wieder abschied, so daß die Lösung farblos blieb.

Über Erwarten schwierig gestaltete sich die Entscheidung der Frage, ob innerhalb Schwefelkohlenstoff der Tetrachlorkohlenstoff Selen mit Jod Verbindungen gebe, was hätte zur Folge haben können, daß die rote Färbung, die Jod veranlaßt, bei Zusatz von Selen verändert würde. Anfänglich schien es so, als ob auch die unlösliche Modifikation des Selens, welche mit Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff in der Kälte keine Färbungen geliefert hatte, beim Erhitzen eine Änderung der Farbnüance nach „Braun" zu hervorgebracht habe.[1] Später hat sich aber herausgestellt, daß es nicht gelingt, nach dem Verfahren von MITSCHERLICH[2] ganz unlösliches Selen herzustellen. Auch wurde vergeblich versucht, den verbleibenden Gehalt an löslichem Selen mit Schwefelkohlenstoff vollständig zu extrahieren.[2]

Nach der Methode von ROB. MARC[3], welcher festes Selen ohne Schmelzen während 6—7 Stunden auf 180° erhitzt, gelang es zwar Präparate zu gewinnen, die Schwefelkohlenstoff in der Kälte völlig farblos ließen; in der Hitze färbten aber auch diese besonders bei Luftzutritt, durch Übergang von etwas Selen in den löslichen amorphen Zustand, Schwefelkohlenstoff bald gelb.

Unlösliches Selen nach MARC verhielt sich gegen Jodlösungen bei Luftzutritt wie folgt:

$Se + CS_2 + J$	Zimmertemperatur keine Verfärbung	Kochen deutlicher Stich in Bräunliche
$Se + CCl_4 + J$	Zimmertemperatur keine Verfärbung	Kochen schwacher Stich ins Bräunliche

Wie inzwischen auch schon OLIVARI bemerkt hat, sind diese Verfärbungen nicht geeignet, auf die Entstehung einer Jod-Selenverbindung innerhalb dieser Lösungsmittel zu schließen. OLIVARI[4] konnte nachweisen, daß bei Anwendung von amorphem Selen die gleichen Färbungen und Lichtabsorptionen resultieren, wie sie die hintereinander gehaltenen Lösungen des Selens und Jods ergeben.

Aus dem Verhalten von Selen zu Jod innerhalb weiterer Lösungsmittel darauf zurückschließen zu wollen, was bei den kryoskopischen

---

[1] Vgl. vorläufige Mitteilung: *Z. anorg. Chem.* **63** (1909), 63.
[2] Vgl. GMELIN-KRAUT, VII. Aufl., Bd. I, Abt. 1 (1907), S. 728 u. 883.
[3] *Zeitschr. angew. Chem.* **48** (1906), 425.
[4] *Rend. Acc. Lincei* **18** II, Ser. 5 (1910), 264.

Versuchen geschieht, wo Selen mit einem großen Überschuß von Jod bei höherer Temperatur zusammen ist, erscheint vorläufig unsicher. Eine gewisse Neigung des Selens zum Festhalten von Jod, gleichviel durch welche Kräfte, besteht jedenfalls. Anderseits kann die Fesselung nur eine sehr lockere sein, denn schon bei 100—110° läßt sich, wie erwähnt, alles Jod austreiben.

Weitere Beiträge liefert die folgende Abhandlung von E. Beckmann und O. Faust.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, den 26. August 1913.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. September 1913.

Zur Frage der Existenz von Selen-Jodverbindungen.

Von

Ernst Beckmann und Otto Faust.

Mit 1 Figur im Text.

Während Schneider[1] u. a. glaubten durch Zusammenreiben und Erhitzen oder auch durch chemische Umsetzungen ein Selenmonojodid, Se_2J_2, und Selentetrajodid, SeJ_4, erhalten zu haben, wurden durch neuere Untersuchungen von Pellini und Pedrina, Olivari, sowie E. Beckmann solche Verbindungen nicht bestätigt. Während aber Schwefel in Jodlösung das normale große Molekül S_7 bis S_8 ergeben hat, findet bei Selen in Jodlösung eine Aufspaltung des großen Moleküls Se_8 bis Se_{10} in kleine Moleküle Se_1 bis Se_2 statt. Ein spezifischer Einfluß des Jods auf Schwefel ist bisher nur insofern beobachtet worden, als es die Bildung der amorphen Modifikation begünstigten soll und wie es scheint auch bei Selen die Entstehung der in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Modifikation erleichtert.

Wir haben im nachfolgenden neue Versuche angestellt, ob nicht doch die Bildung lockerer Verbindungen dem dissoziierenden Einfluß des Jods auf Selen zugrunde liegt. Der erneute Versuch, aus den Schmelz- und Erstarrungskurven von Selen-Jodlegierungen zu einer sicheren Entscheidung zu kommen, scheiterte ebenso wie früher[2] an der Neigung des Selens und der Selen-Jodlegierungen zur Unterkühlung und an der geringen Kristallisationsgeschwindigkeit. Es wurde daher versucht mit Hilfe einer Reihe von anderen Eigenschaften Einblick in die Konstitution der Selen-Jodlegierungen zu erhalten.

a) Volumenänderung beim Schmelzen.

Wenn zwei Stoffe zusammengeschmolzen werden und dabei weder eine Verbindung bilden, noch beim Erstarren Mischkristalle ausscheiden, wenn sie also lediglich in einem eutektischen Kon-

[1] *Pogg. Ann.* **129** (1866), 627.

[2] Vgl. E. Beckmann und E. Grünthal, *Z. anorg. Chem.* **84** (1913).

glomerat erstarren und auch im geschmolzenen Zustande lediglich ein Gemisch der beiden Komponenten sind, so ist anzunehmen, daß die beim Schmelzen des Gemisches eintretende Volumenänderung sich für die Legierungen nach der Mischungsregel aus den Volumenänderungen beim Schmelzen der reinen Komponenten werden berechnen lassen, wobei man die erhaltenen Resultate für die reinen Komponenten und die Legierung natürlich auf dieselbe Temperatur reduzieren muß.

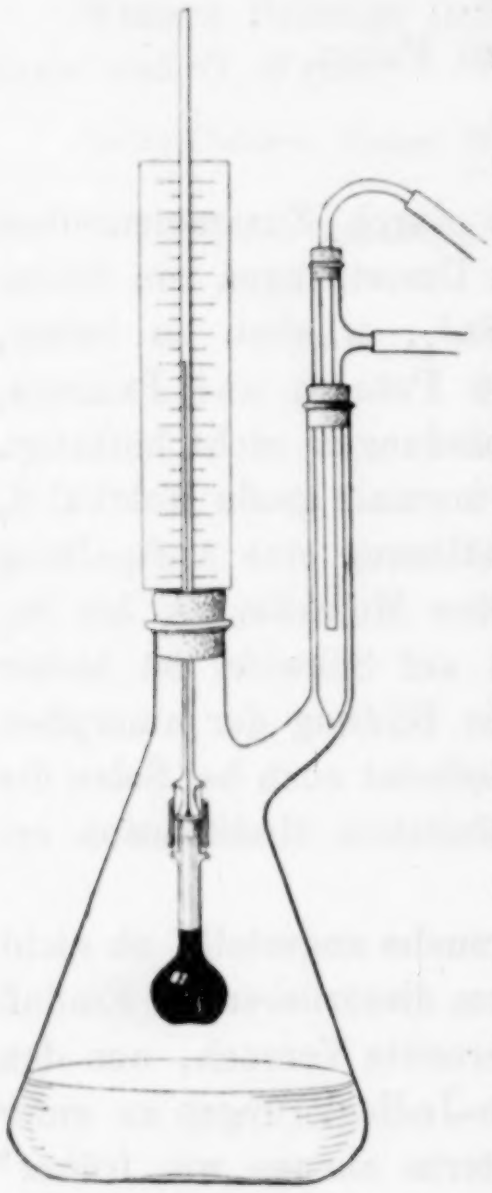


Fig. 1. Dilatometer. ($^1/_4$ wirkl. Größe.)

Zur Ausführung der Versuche wurde eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Substanz in ein als Dilatometergefäß dienendes Kölbchen gebracht, an das mit Hilfe eines von der Firma Dr. Heinrich Göckel, Berlin, gelieferten vorzüglichen Schliffes ein Steigrohr angesetzt werden konnte (Fig. 1). Der Schliff wurde zur Vorsicht noch mit zwei kräftigen Federn zusammengepreßt und erwies sich bei den gemachten Versuchen als vollkommen dicht und brauchbar. Untersucht werden die Volumenänderungen beim Schmelzen für reines Jod, reines Selen und für die bei konstanter Temperatur schmelzende eutektische Legierung mit 50 Atomproz. Selen. Als Sperrflüssigkeit wurde für Selen mit gutem Erfolg reines Kahlbaumsches Paraffinöl verwendet. Für die eutektische Legierung konnte Wasser benutzt werden. Beide Stoffe waren jedoch für Jod nicht verwendbar. Paraffinöl löst Jod in großen Mengen und vor allem ist der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit sehr erheblich, so daß eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung von Jod in Paraffinöl beim Schmelzpunkt des Jods nicht annähernd gesättigt ist. Organische Substanzen lösen alle sehr leicht Jod. Ganz reine konzentrierte Schwefelsäure erwies sich jedoch als eine sehr gute Sperrflüssigkeit für Jod. Dieses löst sich nur sehr wenig darin auf und auch bei Temperaturen über 120° trat noch keine merkbare Reaktion zwischen Jod und Schwefelsäure ein. Das Dilatometergefäß (Fig. 1) wurde mittels eines durchbohrten Korkes in einem Erlenmeyerkolben befestigt, der einen seitlichen Ansatz für Rückfluß-

kühlung hatte. In dem Kolben konnte man Flüssigkeiten von bestimmtem Siedepunkt sieden lassen und so das Dilatometergefäß beliebig lange auf einer bestimmten Temperatur halten. Im allgemeinen stellte sich nach einigen Minuten die Flüssigkeit in der Steigröhre auf eine konstante Höhe ein, beim Schmelzen der Substanz mußte man etwas länger warten. Die Versuche sind mehrere Male wiederholt worden und zwar wurde bei jeder Versuchstemperatur der Stand beim Erhitzen und später wieder beim Abkühlen beobachtet. Diese beiden Ablesungen mußten übereinstimmen. Durch geradliniges Verlängern der Volumentemperaturkurven der festen und der geschmolzenen Substanz wurden die Volumenänderungen beim Schmelzen auf eine Temperatur von 170° extrapoliert, d. h. eine ungefähr in der Mitte zwischen dem Schmelzpunkt vom Jod und vom Selen liegende Temperatur. Die so erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle angegeben. Die Volumenangaben beziehen sich auf die Skalenteile der willkürlichen Dilatometerskala:

Tabelle 1.

Volumenänderung beim Schmelzen von Selen-Jodlegierungen reduziert auf 170° C.

Konz. in Atomproz.	Volumen bestimmt	Volumen nach Mischungsregel berechnet	Differenz
100 Jod	4.15		
50 Jod + 50 Selen	2.62	2.83	0.21 = 7.4 %
100 Selen	1.51		

Die Genauigkeit der Bestimmung betrug 2—3 % und da durch die Extrapolation leicht ein Fehler von einigen Prozenten gemacht werden kann, so ist zu folgern, daß innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Bestimmung die Volumenänderung beim Schmelzen der Selen-Jodlegierungen sich nach der Mischungsregel berechnen läßt, was darauf deutet, daß in Übereinstimmung mit den thermischen Resultaten von Pellini und Pedrina Selen und Jod miteinander wahrscheinlich keine Verbindung bilden, sondern einfach eutektisch erstarren.

b) Spezifisches Volumen der Selen-Jodlegierungen.

Weiterhin wurde das spezifische Volumen der Selen-Jodlegierungen untersucht. Hierbei war die analoge Überlegung maßgebend, wie bei der Bestimmung der Volumenänderung beim Schmelzen.

Wenn die Selen-Jodlegierungen einfach als eutektisches Konglomerat erstarren, so ist sehr wahrscheinlich, daß das spezifische Volumen einer Legierung sich nach der Mischungsregel aus dem spezifischen Volumen der Komponenten berechnen läßt. Für Jod-Schwefellegierungen, welche nach allgemeiner Annahme keine Verbindung oder Mischkristalle bilden, sondern einfach eutektisch erstarren, ist dies von Olivari[1] untersucht und entsprechend gefunden worden.

Die Bestimmung des spezifischen Volumens geschah in der Weise, daß eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Substanz in ein geeichtes Kölbchen gebracht und alsdann mit dem Kölbchen wieder gewogen wurde. Nach Einfüllen einer indifferenten Flüssigkeit von bekanntem spezifischen Gewicht bis zur Volumenmarke unter Entfernung aller Luftblasen durch Erwärmen und Evakuieren mit einer Leyboldschen Ölpumpe wurde das gefüllte Kölbchen von neuem gewogen. Erhaltene Resultate sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2.

Spezifische Volumina der Selen-Jodlegierungen bei 19°.

Volumproz.	Spez. Volumen bestimmt	Spez. Volumen nach der Mischungsregel berechnet	Differenz
100 Jod	0.2034	0.2098	0.0001 = 0.05%
42 Jod	0.2099		
100 Selen	0.2188		

Das spezifische Volumen der Selen-Jodlegierungen stimmt also innerhalb der Fehlergrenzen mit dem nach der Mischungsregel berechneten überein, es verhält sich genau so wie das spezifische Volumen der Jod-Schwefellegierungen, die unter Bildung eines einfachen Eutektikums erstarren. Das beruht darauf, daß die Selen-Jodlegierungen ebenfalls ein einfaches Eutektikum liefern.

Zur Prüfung dieser Schlußfolgerung auf ihre Berechtigung wurden auch die spezifischen Volumina der Tellur-Jodlegierungen untersucht. Tellur bildet mit Jod eine Verbindung von der Formel TeJ_2. Die Resultate finden sich in der folgenden Tabelle 3.

Die Volumenausdehnung bei Bildung der untersuchten Legierung überschreitet die Genauigkeit der Bestimmung etwa um das Zehnfache. Hier also, wo sich bestimmt eine Verbindung bildet, ist das spezifische Volumen nicht mehr nach der Mischungsregel berechenbar.

[1] *Rend. Acc. Lincei* **17** II, Ser. 5 (1908), 513.

Tabelle 3.

Spez. Volumen der Tellur-Jodlegierungen bei 19°.

Volumproz.	Spez. Volumen bestimmt	Spez. Volumen nach der Mischungsregel berechnet	Differenz
100 Jod	0.2034		
28 Tellur, 72 Jod	0.1933	0.1905	0.0028 = 1.5%
100 Tellur	0.1592		

c) Das elektrische Leitvermögen.

Das elektrische Leitvermögen von Jod[1] und besonders von Selen[2] ist schon häufig untersucht worden. Das spezifische Leitvermögen von flüssigem Jod haben LEWIS und WHEELER[1] bestimmt. Nach diesen Autoren beträgt es zwischen 120 und 160° etwa 0.6×10^{-4} reziproke Ohm. Ganz geringe Zusätze von Salzen erhöhen das Leitvermögen stark. Bei den hier beschriebenen Versuchen wurde das Leitvermögen in einem gewöhnlichen KOHLRAUSCHschen Widerstandsgefäß mit blanken Platinelektroden unter Anwendung von Wechselstrom eines kleinen Induktoriums mit WEHNELT-Unterbrecher geprüft. Der Widerstand des mit $^1/_{100}$-norm. Kaliumchloridlösung gefüllten Gefäßes betrug bei 20° etwa 300 Ohm. Die benutzten ziemlich gleichen Gefäße wurden vor den eigentlichen Versuchen stets mit $^1/_{100}$-norm. Kaliumchloridlösung geeicht.

Das spezifische Leitvermögen des untersuchten KAHLBAUMschen Jods betrug bei 112° im flüssigen Zustand 0.695×10^{-3}, also das Zehnfache des von LEWIS und WHEELER gefundenen Wertes. Dabei ist zu berücksichtigen, daß schon einige Hundertstel Prozent eines Salzzusatzes diese Erhöhung des Leitvermögens hervorrufen können. Diese Mengen vermag sich das Jod wohl aus dem Glase des Widerstandsgefäßes zu lösen. Auch war das Platin der Elektroden vom Jod etwas angegriffen und mag zur Vergrößerung der Leitfähigkeit mit beigetragen haben. Beim Erstarren sank das Leitvermögen außerordentlich rapid, betrug bei 111° 0.16×10^{-7} und war bei Zimmertemperatur unmeßbar klein.

Geschmolzenes Selen leitete den elektrischen Strom gar nicht. Beim Abkühlen erstarrt die Schmelze zu einer amorphen Masse,

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **56** (1906), 183.

[2] Vgl. GMELIN-KRAUT, Handbuch, Bd. I, Abt. 1 (1907), 732.

die ebenfalls absolut nichtleitend ist. Erhitzt man diese Masse nur einige Minuten auf etwa 170—180°, so wird sie leitend, zunächst wenig; die Leitfähigkeit nimmt jedoch mit der Erhitzungsdauer zu, nach 16stündigem Erhitzen auf 197° betrug das spezifische Leitvermögen bei dieser Temperatur 0.592×10^{-2}, also etwa die Hälfte des spez. Leitvermögens der $^1/_{100}$-norm. Kaliumchloridlösung bei 20°. Der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens dieser Selenmodifikation hat metallischen Charakter, das Leitvermögen steigt also mit sinkender Temperatur; es betrug bei 131° 0.902×10^{-2}, bei 110.6° 0.961×10^{-2}. Unterhalb etwa 80° nimmt das Leitvermögen mit sinkender Temperatur ab und betrug z. B. bei der Untersuchung der für obige Versuche benutzten Probe bei 21.4° 0.44×10^{-2}. Wurde diese Probe wieder langsam im Verlauf von 5 Stunden auf 200° erhitzt, so stieg jetzt, bis zu einer Temperatur von 177.5°, das Leitvermögen auf 0.66×10^{-2}, oberhalb dieser Temperatur sank das Leitvermögen wieder. Bei 197.6° betrug das Leitvermögen 0.578×10^{-2}, also annähernd das gleiche, wie vorher bei derselben Temperatur. Ganz reversible Werte des Leitvermögens waren für Selen nicht zu erhalten, auch nicht, wenn man die Vorsicht gebrauchte, ganz im Dunkeln zu arbeiten. Ein Einfluß des Lichtes war überhaupt bei diesen Versuchen nicht zu konstatieren. Sowie man das bis auf 200° erhitzte Selen weiter bis zum Schmelzen erhitzte, sank das Leitvermögen rapid und betrug wieder Null, wenn alles Selen geschmolzen war.

Von den Selen-Jodlegierungen wurde wieder das eutektische Gemisch von 50 Atomproz. Jod und Selen untersucht. Das geschmolzene Gemisch hatte bei 58° ein spez. Leitvermögen von 0.382×10^{-3}, also von derselben Größenordnung wie früher das geschmolzene Jod, dessen Leitvermögen zu 0.695×10^{-3}, also ungefähr doppelt so groß, gefunden war. Beim Abkühlen nahm die Leitfähigkeit der unterkühlten Schmelze ab und betrug bei 24° 0.145×10^{-3}, bei 20° begann die Schmelze zu erstarren und die Leitfähigkeit nahm dabei sehr stark ab. Das Erstarren der Legierung geht sehr langsam vor sich. Nach einigen Stunden war eine Leitfähigkeit überhaupt nicht mehr festzustellen.

Die Legierung zeigte also in bezug auf das Leitvermögen qualitativ die gleichen Eigenschaften, wie das vorher erstarrte reine Jod. Das Selen, das geschmolzen und amorph erstarrt im reinen Zustande zunächst keine Leitfähigkeit besitzt, scheint auch in der Jod-Selenlegierung einen Beitrag zur Leitfähigkeit nicht zu liefern.

Die Legierung enthält 58 Volumproz. Jod und dementsprechend ist das Leitvermögen verkleinert, es beträgt nur 63.3 % des bei reinem geschmolzenen Jod gemessenen Leitvermögens. Es hat hiernach durchaus den Anschein, daß die eutektische Selen-Jodlegierung sich wie ein mechanisches Gemisch von Selen und Jod verhält, und zwar scheint es, daß beim Erstarren nur das Jod zunächst kristallinisch wird, während das Selen seine Eigenschaft, sich außerordentlich leicht unterkühlen zu lassen, auch in der Legierung beibehält und auch hier beim Festwerden der Legierung zunächst amorph erstarrt. Hierfür spricht auch die folgende Erscheinung: Wenn man die erstarrte Selen-Jodlegierung mehrere Stunden bei einer Temperatur von 46° hält, so zeigt sie allmählich ein Leitvermögen, das nach 12stündiger Versuchsdauer zu 1.076×10^{-3} bestimmt wurde und nach 72stündigem Erhitzen sogar, bei 46°, zu 3.0×10^{-3}. Bei weiterem Erhitzen nahm das Leitvermögen immer noch sehr langsam zu. Die feste Legierung zeigte jetzt also in bezug auf das Leitvermögen die Eigenschaften, die amorph erstarrtes Selen nach dem Erhitzen zeigt. Auch die Größenordnung des Leitvermögens der Legierung ist die gleiche wie bei reinem Selen, dessen Leitvermögen nach dem Erstarren und Wiedererhitzen bei 21.4° zu 4.4×10^{-3} bestimmt wurde. Auch der Temperaturkoeffizient der Legierung hatte, was wichtig ist, dasselbe Vorzeichen wie beim reinen Selen, wo er bei etwa 80° und darunter positiv ist. Beim Abkühlen auf 23.3° wurde das Leitvermögen der Legierung zu 0.91×10^{-3} bestimmt. Also auch in diesem Falle verhält sich die Jod-Selenlegierung wie ein Gemisch aus Jod und Selen und das nach dem Wiedererwärmen erhaltene Leitvermögen der festen Legierung ist nunmehr auf Kosten des Selens zu setzen, das ebenfalls, amorph erstarrt, kein Leitvermögen besitzt und erst nach darauffolgendem Erhitzen ein solches aufweist. Festes Jod zeigt auch nach abermaligem Erhitzen kein Leitvermögen. Auch die Größe der für das Leitvermögen erhaltenen Zahlen entspricht den nach dieser Auffassung zu erwartenden Werten recht gut.

Es wurde weiter das Leitvermögen von Schwefel-Jod- und von Tellur-Jodlegierungen untersucht, um festzustellen, ob diese Legierungen in ihrem Leitvermögen ein Verhalten zeigen, das dem thermischen Zustandsdiagramme entspricht.

Das eutektische Gemisch von Jod und Schwefel zeigte im geschmolzenen Zustand eine Leitfähigkeit von etwa 0.1×10^{-2}, die erstarrte Masse besaß jedoch nicht mehr das geringste Leitvermögen.

Reiner Schwefel hat so gut wie kein Leitvermögen.[1] Also auch diese Legierung verhält sich wie ein Gemisch von Jod und Schwefel, wie nach ihrem thermischen Verhalten zu erwarten war.

Ein etwas anderes Verhalten zeigen die Jod-Tellurlegierungen. Untersucht wurde die Verbindung TeJ_2. Diese hat im geschmolzenen Zustande bei 181° ein Leitvermögen von 138×10^{-2}. Dasselbe ist also immerhin erheblich größer als die bisher gemessenen Leitfähigkeiten. Quecksilber hat bei 0° $1.06 \times 10^{+4}$. Reines Tellur besitzt bei 19.6° ein Leitvermögen von $4.66 \times 10^{+4}$, es ist also erheblich größer als bei TeJ_2. Das Leitvermögen der geschmolzenen Legierung nimmt mit sinkender Temperatur ab, beträgt bei 163° 19.3×10^{-2} und beim Schmelzpunkt zeigt sich ein Sprung; die Leitfähigkeit nimmt sehr stark ab, beträgt bei 144° noch 0.207×10^{-3}, bei 125° noch 0.099×10^{-3} und ist schon bei 40° unmeßbar klein. Während das reine Tellur ein metallisches Leitvermögen mit negativem Temperaturkoeffizienten hat, zeigt die Leitfähigkeit der Verbindung TeJ_2 einen metalloiden Charakter und verhält sich durchaus anders als ein mechanisches Gemisch von Jod und Tellur, wie auch aus dem thermischen Verhalten zu erwarten war, nach welchem sich beide Komponenten zu einer Verbindung TeJ_2 vereinigen. Die Jod-Schwefel- und Jod-Selenlegierungen jedoch, die, nach ihrem thermischen Verhalten zu schließen, keine Verbindung, auch keine Mischkristalle, miteinander bilden, verhalten sich auch in bezug auf ihr elektrisches Leitvermögen wie ein einfaches mechanisches Gemisch der beiden Komponenten.

d) Kryoskopische Bestimmungen in Gegenwart von Lösungsmitteln.

Um auf einen dissoziierenden Einfluß des Jods gegenüber Selen zu prüfen, schien uns die kryoskopische Bestimmung dieser beiden Elemente nebeneinander in einem indifferenten Lösungsmittel wünschenswert. Als solches bot sich Methylenjodid dar, in welchem Selen wie auch Jod bereits früher von E. Beckmann[2] gleich Se_{10} bzw. J_2 gefunden worden ist.

(Siehe Tabelle, S. 111.)

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß bei der Schmelztemperatur des Methylenjodids + 4°, das Jod weder vom Selen gebunden noch das große Selenmolekül weitgehend gespalten wird. Daß früher

[1] Vgl. Gmelin-Kraut, Handbuch, Bd. 1, Abt. 1 (1907), S. 362.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 853.

Bestimmungen von Selen und Jod im Methylenjodid.

Niedriger Schmelzpunkt = + 4°;[1] $K = 137$.

Methylenjodid g	g Substanz (Einzelmengen addiert)	Erniedrigung	Molekulargewicht
1. Molekulargewicht von rotem gefällten Selen			
49.5	0.0520	0.020	719 = Se 9.1
49.5	0.0974	0.041	658 = Se 8.3
2. Molekulargewicht von Jod in der Methylenjodid-Selenlösung			
49.5	0.165	0.173	264 = J 2.08

in Methylenjodid das Molekulargewicht des Selens = Se_{10}, hier aber etwas niedriger gefunden wurde, ist nur auf Versuchsfehler wegen der geringen Konzentration zurückzuführen. Wieweit die Gegenwart des Methylenjodids das Jod in seiner Wirkung beeinflußt, muß dahingestellt bleiben. Schon jetzt möchten wir darauf hinweisen, daß nach neuen Versuchen auch bei Gegenwart von Schwefel, und zwar bei der „natürlichen" Erstarruugstemperatur desselben (114.5°), welche mit der des Jods (114°) nahezu übereinstimmt, eine Einwirkung von Jod auf Selen nachweisbar nicht stattfindet. Allerdings ist hier nicht bekannt, mit welchem Molekulargewicht das Selen in Schwefel sich löst.

Nachdem sich immer wieder gezeigt hat, wie wenig Jod geneigt ist, mit Selen eine Verbindung einzugehen, bleibt nur die Annahme übrig, daß ein anderer dissoziierender Einfluß des Jods bei der Wirkung auf dasselbe, ohne Dazwischentreten weiterer Lösungsmittel, zu den kleinen Selenmolekülen geführt hat. Dabei ist daran zu erinnern,[2] daß das Jod eine kleine Dielektrizitätskonstante, 4.0[3] (gegenüber 80 bei Wasser) besitzt und nach Olivari organische Substanzen mit Hydroxylgruppen die Neigung zur Assoziation verraten. Außer elektrolytischer und thermischer Dissoziation dürften noch andere unbekannte Einflüsse nichtwässeriger Lösungsmittel sich geltend machen können. Dieselben waren auch in Betracht zu ziehen in den Fällen, wo die Molekulargewichte bei Dampfdichtebestimmungen in hoher Temperatur größer gefunden werden als innerhalb an-

[1] Der höhere Schmelzpunkt liegt bei 4.47° und nicht bei 4.7° wie in der zitierten Abhandlung mehrfach fehlerhaft gedruckt ist.

[2] E. Beckmann, *Z. anorg. Chem.* **80** (1913), 222.

[3] In meiner früheren Abhandlung: *Z. anorg. Chem* **80** (1913), 234, ist der zu hohe Wert 10 von Olivari, *Rend. Acc. Lincei* **18** II, Ser. 5 (1909), 384, übernommen worden; der Wert 4.0 ist von W. Schmidt bestimmt, *Ann. d. Phys.* [4] 11 (1903), 120.

scheinend indifferenter Lösungsmittel bei weit niedrigerer Temperatur. So gibt Aluminiumchlorid noch bei 218—432.7° im Dampfzustande Moleküle mit Doppelatomen, während ätherische Lösungen schon bei 35° Moleküle mit Einzelatomen geben.[1] Auch Kupferchlorür enthält in Dampfform noch bei 1691° größere Moleküle als innerhalb Chinolin bei 233°.[2] Man könnte dabei an eine Art Vergesellschaftung oder Anpassen des Lösungsmittels denken, welche zu einer Durchdringung der gelösten Substanz mit Molekülen des Lösungsmittels führt, ohne daß es zu einer Verbindung im gewöhnlichen Sinne kommt. Kürzlich haben W. A. Plotnikow und W. E. Rokotjan[3] in ähnlicher Weise das elektrische Leitvermögen von Jod-Bromlösungen auf elektrochemisches Anpassen der gelösten Substanz an das Lösungsmittel zurückgeführt, da Brom bei seiner kleinen Dielektrizitätskonstante ebenfalls nicht zu den ionisierenden Lösungsmitteln zu rechnen ist.

[1] E. Beckmann, *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 857.
[2] E. Beckmann, *Z. anorg. Chem.* **51** (1906), 240.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **84** (1913), 365.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, 12. September 1913.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. September 1913.

Die Einwirkung von Chlorperoxyd auf Alkohol.

Von

Kshitibhushan Bhaduri.[1]

Um die genannte Reaktion zu untersuchen, wurde eine Lösung von Kaliumchlorat in Wasser in einer Flasche mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Äthylalkohol zu gleichen Volumen tropfenweise versetzt. Zuerst fand keine Reaktion statt; als aber nach einiger Zeit durch die Auflösung der Säure in Wasser sich viel Wärme entwickelt hatte, begann die Reaktion und wurde dann sehr heftig, so daß es notwendig war, das Gefäß von Zeit zu Zeit zu kühlen. Wenn die Reaktion nachließ, fügte man ab und an Kaliumchlorat in kleinen Mengen zu und bei jedem Zusatz fand heftige Einwirkung statt; wenn kleine Stückchen vorhanden waren, so traten sogar Flammen auf. Diese waren im allgemeinen nicht leuchtend, wenn sie aber länger wurden, fand Abscheidung von Kohle auf den Wänden der Flasche statt.

Nach Beendigung der Reaktion unterwarf man das Produkt der Destillation auf dem Wasserbad. Man fand, daß der größte Teil des Destillates aus Äthylacetat bestand; die Essigsäure hatte sich durch Oxydation des Äthylalkohols gebildet und sich dann mit dessen Überschuß zu Ester vereinigt.

Zur Prüfung auf Aldehyd machte man einige Tropfen des Destillates mit Ammoniak alkalisch, setzte wenige Tropfen Silbernitratlösung hinzu, worauf eine Abscheidung von metallischem Silber die Gegenwart von Aldehyd anzeigte. Es ist zu bemerken, daß bei vollständiger Oxydation kein Aldehyd gefunden wurde.

Durch die Isocyanid-(Carbylamin-)reaktion wurde die Gegenwart von Chloroform im Destillat bewiesen.

Der Rückstand in der Flasche wurde dann geprüft auf Chlorhydrin, Chloral und die Chloressigsäuren.

Bei der Prüfung auf den ersten dieser Stoffe wurde ein wenig vom Rückstand aus der Flasche eine Zeitlang gekocht und dann mit Salpetersäure zur Oxydation des gebildeten Glykols behandelt; nach

[1] Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. Koppel-Berlin.

Verdampfen der Salpetersäure und Neutralisation des Rückstandes prüfte man auf Oxalsäure, deren Gegenwart das Vorhandensein von Chlorhydrin bewies.

Einen anderen Teil der Flüssigkeit behandelte man mit Alkali, setzte Anilin hinzu und erwärmte dann, wobei der Geruch von Carbylamin auftrat, woraus hervorging, daß sich beim Erhitzen Chloroform gebildet hatte. Nun kann dieses entweder aus Trichlor-Essigsäure oder aus Chloral durch Einwirkung von Alkali entstehen. Um dessen Gegenwart zu bestätigen, neutralisierte man etwas von der alkalischen Flüssigkeit und behandelte dies dann in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat, wobei sich metallisches Silber abschied, ein Beweis für die Gegenwart eines reduzierenden Stoffes; hier deutet diese Reaktion auf Ameisensäuren, so daß Chloral anwesend sein muß. Wenn Chloral gebildet werden konnte, so darf man mit Sicherheit schließen, daß auch die Chloressigsäuren entstanden sind.

Der Verfasser ist augenblicklich mit der Untersuchung der Einwirkung von Chlorperoxyd auf organische Stoffe beschäftigt und hofft die Ergebnisse später mitteilen zu können.

Calcutta, Chemical Laboratory, Presidency College.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1913.

Über Stickstoffhexoxyd und Isostickstofftetroxyd.

Von

F. Raschig.

Vor 2 Jahren habe ich auf der Karlsruher Naturforscherversammlung[1] über einen Körper berichtet, der entsteht, wenn man Stickoxydgas in flüssigen Sauerstoff leitet, und dem ich die Zusammensetzung eines Stickstoffhexoxyds NO_3 zuschrieb. Offenbar denselben Körper haben schon vor mir Helbig[2] und Ernst Müller[3] beschrieben. Sie erhielten ihn, indem sie eine Hochspannungsflamme unter flüssiger Luft brennen ließen. Helbig gibt dieser Substanz die Formel N_2O_3 und Müller, von dem später eine ausführliche Arbeit über den Gegenstand erschienen ist,[4] schließt sich dem an. Allerdings schwanken die Ergebnisse seiner Analysen außerordentlich; das Atomverhältnis von Stickstoff zu Sauerstoff findet er von 1 : 5.3 bis herunter zu 1.1, was also ungefähr eine Zusammensetzung zwischen NO_5 und NO bedeuten würde. Nur sechs der von ihm mitgeteilten 11 Analysen zeigen Werte, die um 1 : 1.5 herum liegen und der Formel N_2O_3 daher einigermaßen entsprechen. Dieser Umstand mag ihn veranlaßt haben, für die letztere Formel einzutreten.

Dem gegenüber ist jedoch hervorzuheben, daß das bekannte Stickstofftrioxyd N_2O_3 so charakteristische andere Eigenschaften hat, daß es mit dem in Rede stehenden Körper unter keinen Umständen identisch sein kann. Stickstofftrioxyd ist in flüssigem, wie auch in festem Zustande tief indigoblau gefärbt und behält diese tiefe Färbung auch bei allerniedrigster Temperatur, selbst in flüssiger Luft, bei.

Die neue Substanz dagegen ist bei ihrer Entstehung, also im Überschuß von flüssigem Sauerstoff suspendiert, hellgrün gefärbt und verändert diese Färbung in dem Maße, wie der flüssige Sauer-

---

[1] Verhandlungen 1911, S. 199.

[2] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **16** (1910), 205.

[3] *Zeitschr. angew. Chemie* **24** (1911), 1179.

[4] *Z. anorg. Chem.* **1912**, 324.

stoff wegdampft und die feinen Flocken sich zu einem kompakten Pulver zusammenballen, in ein mattes graublau. (MÜLLER schiebt diese Farbenänderung dem Einflusse des Lichtes zu; ich habe sie aber auch im Dunkeln eintreten sehen.) Wenn also der neue Körper wirklich nach der Formel N_2O_3 zusammengesetzt wäre, so müßte hier mindestens ein Isomeres oder Polymeres vom bekannten Stickstofftrioxyd vorliegen.

Ich kann mich jedoch MÜLLERS Beweisführung nicht anschließen und möchte im folgenden meine Gründe dafür darlegen:

Die ganze Schwierigkeit bei der Analyse des vorliegenden Körpers besteht darin, daß man auf Schätzungen angewiesen ist in bezug auf den Zeitpunkt, wo man ihn untersuchen soll. Er entsteht in Mischung mit flüssigem Sauerstoff. Läßt man diesen langsam abdunsten, so zersetzt sich der Körper, wenn eben der letzte Rest davon entwichen ist, also bei einer nicht viel über dem Siedepunkt des Sauerstoffs liegenden Temperatur. Bei dieser Zersetzung schmilzt das bis dahin mattblaue Pulver unter Gasentwickelung zu einer tiefblau gefärbten Flüssigkeit zusammen, über der eine Zone von weißen Kristallnädelchen schwebt. Über die Natur dieser beiden Körper ist kein Zweifel möglich; die tiefblaue Flüssigkeit ist das gewöhnliche Stickstofftrioxyd N_2O_3 und die weißen Nadeln sind Tetroxyd N_2O_4. In der Tat zeigt eine Analyse in diesem Zeitpunkt das Atomverhältnis N:O stets zwischen 2:3 und 2:4 an, liefert also Zahlen, wie auch MÜLLER sie mehrfach gefunden hat. Aber dann hat man nicht den Körper, sondern sein Zersetzungsprodukt untersucht. Und da bei seiner Zersetzung Gasentwickelung stattfindet und das entweichende Gas, wie besonders nachgewiesen wurde, Sauerstoff ist, so muß der Körper selbst mindestens sauerstoffreicher sein als N_2O_3. Man muß ihn also zu einem früheren Zeitpunkt analysieren. Aber natürlich nicht so früh, daß nicht aller mechanisch beigemischter Sauerstoff entwichen wäre, sonst findet man umgekehrt den Sauerstoffgehalt zu hoch. MÜLLER meint, ich hätte diesen Fehler begangen und tadelt, daß ich kein Thermometer in der Substanz gehabt hätte, um festzustellen, wann die Temperatur über den Siedepunkt des Sauerstoffs gestiegen sei.

In Wirklichkeit habe ich zahlreiche Versuche mit einem Widerstandsthermometer angestellt. Aber ich habe schließlich auf ihre Verfolgung verzichten müssen, weil sich herausstellte, daß ein Thermometerrohr im Innern des Gefäßes, wo der Brei von Sauerstoff und neuer Substanz allmählich unter Abdunsten des Sauer-

stoffes fester und fester wird, den glatten Verlauf dieses Vorganges stört. In dem Brei entstehen Risse, die sich langsam erweitern, so daß der ganze Inhalt in einzelne Brocken zerfällt, von denen manche oben an der Gefäßwand und am Thermometerrohr hängen bleiben und schon der Zersetzung anheim fallen, während unten andere noch flüssigen Sauerstoff enthalten und abdunsten lassen. Man bekam also nie den ganzen Gefäßinhalt in ein einheitliches Stadium; und dieser Übelstand ließ sich nur so vermeiden, daß man das Thermometer fortnahm und an seiner Stelle einen im Stopfen leicht verschiebbaren Glasstab setzte, der unten pistillartig verbreitert war. Mit seiner Hilfe konnte man die Substanz, sobald sie drohte, durch Rißbildung inhomogen zu werden, zusammendrücken, so daß zum Schluß am Boden des Gefäßes ein fester mattblauer Substanzkuchen sich befand, den man dann, um ganz sicher zu sein, daß aller mechanisch beigemengter Sauerstoff entwichen war, sich erwärmen ließ, bis er oberflächlich Zersetzung zeigte. In diesem Augenblick wurde seine Zusammensetzung bestimmt und dicht an NO_3 liegend gefunden.

Müller macht aber weiter geltend, selbst wenn ich mit Hilfe eines Thermometers den Nachweis geführt hätte, daß die Temperatur im Augenblick der Analyse über dem Siedepunkt des Sauerstoffes lag, so dürfte man den sich weiter entwickelnden Sauerstoff doch nicht als chemisch gebunden ansehen und in die Zusammensetzung einrechnen. Er könne auch adsorbiert gewesen sein.

Das trifft freilich zu. Aber wenn man diese Annahme machen will, so kann man sich jede Analyse ersparen. Denn da wir im vorliegenden Falle ein zuverlässiges Mittel zur Unterscheidung von chemisch gebundenem und adsorbiertem Sauerstoff nicht kennen, so bedeutet die Annahme von letzterem nichts anderes als einen Verzicht auf die Ergründung der Zusammensetzung der vorliegenden Substanz; und auch Müller hätte sich in diesem Falle die viele Arbeit, die er dem Gegenstand gewidmet hat, ersparen können.

Das einzige Mittel, mit dem möglicherweise anhängender Sauerstoff zu entfernen war, nämlich mehrfaches Auswaschen der Substanz mit flüssigem Stickstoff ist von Müller freilich versucht worden, aber mit sichtlichem Mißerfolge. Müller findet in diesen Fällen die Zusammensetzung der Substanz noch weit anders wie vorher, nämlich ein Atomverhältnis $N:O = 1:1.1—1.28$, also fast die Zusammensetzung des Stickoxyds. Nun ist aber ein solcher Befund ganz unmöglich; denn wie bereits gesagt, lehrt schon das

Aussehen des Rückstandes, der zum Schluß bei einer Temperatur von -102^0 und darüber verbleibt, daß er aus N_2O_3 und darüber gelagertem N_2O_4 besteht; und zahlreiche Analysen, die ich von solchen Rückständen anstellte, haben diesen Befund ausnahmslos bestätigt.

Wenn Müller hier also verhältnismäßig zu viel Stickstoff fand, so kann dies seine Erklärung nur darin finden, daß er denselben Fehler machte, den er mir vorwirft, daß er nämlich adsorbiertes Gas mitbestimmt hat. Nur war in seinem Falle das adsorbierte Gas Stickstoff, der bei seiner analytischen Methode, wo chemisch gebundener und mechanisch beigemengter Stickstoff nicht getrennt werden konnten, mitbestimmt werden mußte.

Ich habe den gleichen Versuch, Auswaschen der grünen Substanz mit flüssigem Stickstoff, schon im Jahre 1908 in dem seinerzeit durch Hugo Erdmann mit allen hierzu erforderlichen Einrichtungen reich ausgestatteten anorganischen Laboratorium der technischen Hochschule in Charlottenburg angestellt. Wenn ich bisher über das Ergebnis nichts veröffentlicht habe, so geschah das aus dem Grunde, weil ich hoffte, den Versuch noch wiederholen zu können. Dazu fand sich aber bisher keine Gelegenheit und ich will daher jetzt kurz darüber berichten.

Versuche mit flüssigem Stickstoff kranken zunächst stets an der Unmöglichkeit, diesen Körper rein aufzubewahren. Selbst wenn er durchaus sauerstofffrei hergestellt wurde, nimmt er doch in kurzer Zeit, auch schon beim bloßen Umgießen, Sauerstoff aus der Luft auf. So gelang es nicht, obwohl der angewandte flüssige Stickstoff zuerst nur 0.6 % Sauerstoff enthielt, eine Suspension der neuen Substanz in flüssigem Stickstoff zu erzielen, die ein Gas mit derart kleinem Sauerstoffgehalt abgegeben hätte. Es wurde eine sehr große Menge der Substanz hergestellt und in einem Weinholdschen Gefäß bis fast zur Trockne abdunsten lassen. Der Rückstand wurde mit etwa der 100fachen Menge flüssigen Stickstoffs übergossen und vermittels eines Glasstabes gut darin verrührt. Dann ließ man wieder eindunsten, mischte erneut mit flüssigem Stickstoff und wiederholte dies noch zweimal. Der Erfolg war der, daß nach der dritten Zumischung ein Gas entwich, das nur noch 10 % Sauerstoff hatte und nach der vierten ein solches mit 6 % Sauerstoff. Jetzt ließ man wiederum abdunsten, bis die Temperatur, die während dem Abdunsten des Stickstoffs sich gleichmäßig auf -188^0 gehalten hatte, auf -180^0 gestiegen war. Von diesem Zeitpunkt an wurde

das Gas aufgefangen, um gemessen und dann analysiert zu werden. Als beinahe 2 Liter Gas entwichen waren, war die Temperatur auf -110^0 gestiegen und das vorher mattblaue Pulver in tiefblaues N_2O_3 und weißes N_2O_4 übergegangen. Nun ließ man durch einen Tropftrichter eine bestimmte Menge konzentrierter Schwefelsäure zufließen, in der sich der Rückstand glatt auflöste. Die Analyse dieser Nitrose, einmal im Nitrometer, das andere Mal mit Permanganat, gab über ihre Zusammensetzung Aufschluß. Sie enthielt 0.7890 g Stickstoff und 1.5940 g Sauerstoff.

Das entbundene Gas enthielt 13.8 % Sauerstoff. Da der Stickstoff, wie er im Schlußstadium, beim vierten Auswaschen, über der Substanz stand, nur 6 % Sauerstoff enthalten hatte, so muß das Plus mit 7.8 % Sauerstoff aus der Substanz entwichen sein, wobei das mattblaue Pulver in den tiefblauen Rückstand von N_2O_3 und N_2O_4 überging. Diese 7.8 % Sauerstoff hatten ein Gewicht von 0.2019 g. Füge ich diese der Zusammensetzung des Rückstandes zu, so erhalte ich mit 0.7890 g Stickstoff und 1.7959 g Sauerstoff die Zusammensetzung der mattblauen Substanz. Aus diesen Zahlen ergibt sich das Atomverhältnis $N:O = 1:1.99$ oder rund $1:2$. Die Zusammensetzung der mattblauen Substanz war also NO_2 oder N_2O_4.

Aber selbstverständlich kann hier nicht das altbekannte Stickstofftetroxyd vorgelegen haben. Denn dieses bildet bei niedrigen Temperaturen farblose Kristalle, welche bei -9^0 zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, die noch bei 0^0 farblos bleibt, bei höheren Temperaturen aber gelb bis braun wird und bei $+22^0$ siedet. Die Zusammensetzung ändert sich in diesem großen Intervall nicht im geringsten und niemals zeigt sich auch nur die kleinste Andeutung, daß gewöhnliches Stickstofftetroxyd bei etwa -100^0 das Bestreben habe, in Sauerstoff und Stickstofftrioxyd zu zerfallen.

Es kann vielmehr kein Zweifel daran sein, daß in unserer mit Stickstoff gewaschenen mattblauen Substanz das Isostickstofftetroxyd vorliegt, dessen Existenz auf anderem Wege[1] von mir schon nachgewiesen wurde. Nur wurde es damals im Gaszustande aufgefunden und heute liegt es uns in fester Form vor. Beiden Formen ist die Neigung, in N_2O_3 und O zu zerfallen, eigen. Diese Neigung ist so groß, daß der Körper in dem Temperaturintervall von 0^0 bis zu -100^0 existenzunfähig ist, weil die Tendenz des Sauerstoffs, bei diesen Temperaturen gasförmig zu sein und die des Stickstofftri-

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* **1907**, 702.

oxyds, flüssig zu bleiben, die beiden voneinander treibt. Aber bei tieferen Temperaturen, wo beide flüssig oder fest sind, besteht ihre Verbindung in fester Form, und ebenso bei höheren Temperaturen, bis hinauf zur Glühhitze, wo beide gasförmig sind. Auch da fehlt dieses trennende Moment; hier ist Isostickstofftetroxyd beständig und analytisch nachweisbar.

So sind also die Erscheinungen, wenn man aus Stickoxyd und flüssigem Sauerstoff gebildete Substanz mit flüssigem Stickstoff auswäscht. Sie zeigt dann die Zusammensetzung N_2O_4. Wie aber ist die Zusammensetzung vor solchem Auswaschen? Ich gestehe, daß die Antwort nicht mit Sicherheit gegeben werden kann, daß es wohl denkbar ist, wie MÜLLER meint, daß der Körper, für den ich unter diesen Umständen die Zusammensetzung NO_3 nachwies, noch Sauerstoff mechanisch beigemengt enthalten haben kann, daß er also ebenfalls N_2O_4 Isostickstofftetroxyd war.

Aber wahrscheinlich ist dies nicht. Denn gerade so, wie ich seinerzeit gefunden habe, daß Isostickstofftetroxyd NO_2 oder N_2O_4 aus Stickoxyd durch Oxydation mit Luft, also mit $20\,\%$igem Sauerstoff entsteht, so habe ich auch damals schon nachgewiesen, daß aus Stickoxyd und großem Überschuß von $100\,\%$igem Sauerstoff nach der einfachen Gleichung $NO + O_2 = NO_3$, das Stickstoffhexoxyd, in Gasform sich bildet. Letzteres ist also nur bei Gegenwart von viel Sauerstoff beständig; fehlt es daran, so geht es in Isostickstofftetroxyd über. Chemisch verhalten sich beide Substanzen gleich; sie spalten sich bei den meisten Eingriffen in salpetrige Säure bzw. Stickstofftrioxyd und Sauerstoff.

Jetzt haben wir gesehen, daß das gasförmige Isotetroxyd auch in fester Form vorkommt. Warum soll nicht auch das gasförmige Hexoxyd in fester Form bestehen können, so lange nur Sauerstoffüberschuß es umgibt? Freilich, wenn man es mit flüssigem Stickstoff mischt, wird es seinen äußerst labil gebundenen Sauerstoffüberschuß abgeben, wie es das gasförmige Hexoxyd auch tut, und geht dann in das feste Isotetroxyd über, dessen Existenz sich analytisch feststellen ließ.

Wir kommen also nach wie vor zu dem Schluß, daß der mattgrüne Körper, der erhalten wird, wenn man Stickoxyd in flüssigen Sauerstoff leitet, Stickstoffhexoxyd NO_3 ist. Beim Auswaschen mit flüssigem Stickstoff gibt er einen Teil seines Sauerstoffes ab und geht in NO_2 oder N_2O_4 Isostickstofftetroxyd über.

Ludwigshafen a. Rh., Chem. Laboratorium der chem. Fabrik F. Raschig.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. September 1913.

Zur Isomerie der Zinnsäuren.

Dritte Mitteilung.

Von

WERNER MECKLENBURG.

Inhaltsübersicht. Einleitung. — Experimentelles: 1. Die Einwirkung salzsäurehaltiger Salpetersäure auf metallisches Zinn. 2. Die Peptisierbarkeit der Zinnsäuren. 3. Die Eigenschaften der aus den Zinnsäuren erhaltenen Lösungen. 4. Die analytische Zusammensetzung der Zinnsäuren. — Theoretisches. — Zusammenfassung.

Einleitung.

Zur Beantwortung der Frage, ob ein gegebenes Präparat *a*- oder *b*-Zinnsäure sei, benutzten die älteren Chemiker verschiedene Kriterien, je nachdem es sich um eine Zinnsäurelösung oder um ein festes Zinnsäurepräparat handelte. Lag eine Lösung vor, so wurde ihre „Fällbarkeit“ durch charakteristische Reagentien, wie konzentrierte Salzsäure oder Natriumsulfat, ermittelt. Die Gesetzmäßigkeiten, welche bei diesem Kriterium in Betracht kommen, sind in ihren großen Zügen in der zweiten Mitteilung zur Isomerie der Zinnsäuren[1] erörtert worden, und es liegt kein Grund vor, an dieser Stelle auf sie zurückzukommen. Hingegen bedarf das zweite, auf feste Zinnsäurepräparate, auf Zinnsäuregele, anzuwendende Kriterium, die „Löslichkeit“ der festen Präparate noch weiterer Erörterung, da es in der vorhergehenden Mitteilung nur kurz gestreift worden ist.

Fußend auf den Erfahrungen, die an den Kristalloiden gesammelt waren, machte man früher zwischen der „Auflösung“ und der „Fällung“ der Zinnsäuren und der Auflösung und der Fällung kristalloidaler Stoffe keinen Unterschied. Die Kolloidchemie aber hat gezeigt, daß dies nicht zulässig ist, weil „Auflösung“ und „Fällung“ bei dem im allgemeinen irreversiblen Kolloid der Zinnsäure zum prinzipiellen Unterschied von den ebenso genannten Erscheinungen bei den Kristalloiden nichtumkehrbare Erscheinungen sind. Der Satz, daß Fällbarkeit und Löslichkeit in letzter Linie

[1] *Z. anorg. Chem.* **74** (1912), 207—280. Diese Arbeit wird im folgenden kurz als II mit Angabe der speziellen Seitenzahl zitiert.

nur zwei Worte für dieselbe Eigenschaft der Stoffe, das Streben zum Lösungsgleichgewicht, seien, gilt für die Zinnsäuren nicht. Es ist daher überhaupt unzweckmäßig und irreführend, von der „Löslichkeit“ oder der „Fällbarkeit“ der Zinnsäure zu sprechen, und man sollte daher allgemein für die Vorgänge bei Kolloiden die in der Kolloidchemie gebräuchlichen, wenn auch nicht gerade sehr schönen Ausdrücke „Koagulation“ anstatt „Fällung“ und „Peptisation“ anstatt „Lösung“ anwenden.

Da nun Koagulierbarkeit und Peptisierbarkeit im Gegensatz zu Löslichkeit und Fällbarkeit nicht in dem einfachen Zusammenhange stehen, daß schwerer Peptisierbarkeit eines gegebenen festen Präparates leichte Koagulierbarkeit der aus ihm gewonnenen Lösungen und umgekehrt leichter Peptisierbarkeit schwere Koagulierbarkeit entsprechen muß, traten, als Koagulierbarkeit und Peptisierbarkeit als gleichartige Kriterien zur Beurteilung der Zinnsäuren ohne Unterschied nebeneinander gebraucht wurden, Widersprüche auf, durch die die Schwierigkeiten der Zinnsäurechemie wesentlich gesteigert, ja zum Teil erst hervorgerufen worden sind. In der Tat läßt sich leicht nachweisen, daß es grundsätzlich zwei durch alle möglichen Übergänge miteinander verbundene Grenztypen der schwer peptisierbaren festen Zinnsäure gibt, solche, welche bei der Peptisation leicht koagulierbare, und solche, welche schwer koagulierbare Lösungen geben. Die in der zweiten Mitteilung zur Isomerie der Zinnsäuren behandelten fünf Standardzinnsäuren sind ein systematisch durchgearbeitetes Beispiel für die Richtigkeit des Gesagten.

Besteht demnach ein einfacher Zusammenhang zwischen der *a*- oder *b*-Natur der Zinnsäuren und ihrer Peptisierbarkeit und damit auch zwischen dieser und der Korngröße der Präparate nicht, so erhebt sich die Frage, wovon denn nun die Peptisierbarkeit der Präparate im wesentlichen eigentlich abhängt.

Nach der in der zweiten Mitteilung entwickelten Theorie der Zinnsäuren (II, 260—270) sind die die *a*- oder *b*-Natur der Präparate bestimmenden Körner, die Primärteilchen, in den festen Präparaten zu größeren Komplexen, den Sekundärteilchen, unter Erhaltung ihrer Individualität verschweißt,[1] und die Peptisation besteht nur in einer mehr oder weniger vollkommenen (II, 264) Aufspaltung der Sekundär-

[1] Mit dem Worte Verschweißung soll hier keine besondere mechanische Vorstellung verbunden sein.

teilchen zu den ihnen zugrunde liegenden, bei dem Vorgange im wesentlichen unverändert bleibenden Primärteilchen. Je geringer die Peptisierbarkeit eines Präparates ist, um so stärkere Peptisierungsmittel wird man also anwenden müssen, um die Peptisierung zu erzwingen.

Da die Peptisierbarkeit der Präparate und die Größe ihrer Primärteilchen einander nicht immer parallel gehen, so bieten sich von vornherein unendlich viele Kombinationsmöglichkeiten zwischen zwei idealen Grenzfällen dar: Einerseits kann die Festigkeit des Zusammenhanges der Primärteilchen bei Präparaten von gleicher Korngröße sehr verschieden, andererseits kann sie bei Präparaten von sehr verschiedener Korngröße gleich sein. Im ersten Falle werden sich die Präparate um so leichter peptisieren lassen, je geringer die Haftfestigkeit ist, im anderen Falle könnte ein von der Korngröße abhängiger Unterschied in der Peptisierbarkeit etwa in dem Sinne auftreten, daß feineres Korn leichtere Peptisierbarkeit zur Folge hat. Ob und inwieweit diese beiden Grenzfälle experimentell realisierbar sind, kann nur der Versuch entscheiden.

Die Faktoren, welche die Haftfestigkeit der Primärteilchen im sekundären Verbande bestimmen, sind uns zurzeit mit Sicherheit kaum bekannt, wenn auch gelegentliche Bemerkungen in der Literatur manchen wertvollen Hinweis geben. Die vorliegende Mitteilung soll nun einen Beitrag zur Kenntnis dieser Faktoren bringen und als notwendige Ergänzung der zweiten Mitteilung zur Isomerie der Zinnsäuren, in der nur schwer peptisierbare Gele behandelt worden sind, über Versuche, die zur Herstellung leicht peptisierbarer Zinnsäuren geführt haben, und über die Eigenschaften dieser Präparate berichten.

Experimentelles.

Den Ausgangspunkt für die Versuche bildet die Beobachtung, daß sich das bei der Dialyse konzentrierter wässeriger Zinntetrachloridlösung entstehende Zinnsäuregel bei Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure löst und daß das beim Verdampfen dieser Lösung auf dem Wasserbade bis zur Staubtrockene zurückbleibende Zinnsäuregel dann, wenn sein Chlorgehalt noch genügend groß ist, bei Behandlung mit reinem Wasser wieder in Lösung geht. Ähnliche Zinnsäurepräparate kann man auch auf verschiedenen anderen Wegen darstellen; wesentlich ist nur, daß die salpetersaure Lösung der Zinnsäure genügende Mengen von Salzsäure enthält.

Wohl am einfachsten gelangt man zu leicht peptisierbaren, zu reversiblen Zinnsäurepräparaten, wenn man Zinn bei Zimmertemperatur mit schwach salzsäurehaltiger Salpetersäure oxydiert und die entstehende Lösung oder Suspension auf dem Wasserbade zur Trockene dampft. Über einige bei dieser Reaktion auftretende Einzelheiten sei zunächst berichtet.

1. Die Einwirkung salzsäurehaltiger Salpetersäure auf metallisches Zinn.

Über die Einwirkung von reiner Salpetersäure auf elementares Zinn liegt eine größere Anzahl von Untersuchungen vor,[1] deren Hauptergebnis sich kurz dahin zusammenfassen läßt, daß die Oxydation je nach Temperatur und Säurekonzentration zu zweiwertigem, zu vierwertigem oder zu einem Gemisch von zweiwertigem und vierwertigem Zinn führt. Hingegen sind die Angaben über die Reaktion zwischen salzsäurehaltiger Salpetersäure und Zinn nur dürftig. „Mischungen von HCl und HNO_3 (Königswasser) geben je nach den Verhältnissen bei der Reaktion $SnCl_2$ oder $SnCl_4$ oder bei überschüssiger HNO_3 Zinnsäure“ ist alles, was die Neuauflage des Gmelin-Krautschen Handbuches[2] auf Grund einiger Angaben von Gay-Lussac zu sagen weiß.

Meine Versuche wurden in den Hauptversuchsreihen in der Weise durchgeführt, daß zu abgemessenen Mengen farbloser konzentrierter Salpetersäure ($d = 1.4$), $22\,^0/_0$iger Salzsäure ($d = 1.10$) und Wasser abgewogene Mengen von reinstem granulierten Zinn „Kahlbaum“ in einer Portion gegeben wurden. Dann wurde unter äußerer Kühlung mit Wasser anfangs ohne Unterbrechung, später, wenn die Reaktion nachließ, nur in angemessenen Zwischenräumen umgeschüttelt, bis sich das Zinn gelöst oder doch oxydiert hatte, und schließlich wurden die erhaltenen klaren oder getrübten Flüssigkeiten, nötigenfalls nachdem sie von sehr geringen Mengen ungelösten Metalles abgegossen waren, auf dem Wasserbade eingedampft. Indem wegen der notwendigen Einzelheiten auf Tabelle 1 und 2 verwiesen sei, seien hier nur die folgenden Beobachtungen hervorgehoben:

---

[1] Vgl. vor allen Dingen die Arbeit von C. H. H. Walker, *Journ. Chem. Soc.* **63** (1893), 846—852.

[2] Gmelin-Kraut-Friedheim-Peters, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. IV, Abtlg. 1, (Heidelberg 1911), S. 255.

Tabelle 1.

Einwirkung von salzsäurehaltiger Salpetersäure auf metallisches Zinn.

(Bedeutung der Spaltenköpfe: R-Nr. = Nummer der Versuchsreihe; V-Nr. = Nummer des einzelnen Versuchs; Sn = Menge von Sn in g; HCl = ccm HCl (d = 1.10); HNO_3 = ccm HNO_3 (d = 1.4); H_2O = ccm Wasser; Θ_{max} = maximale, bei Beginn der Reaktion beobachtete Temperatur [die mittlere Reaktionstemperatur lag stets unter 30° C]; NO_2 = Angabe, ob bei der Reaktion braune Stickoxyde auftraten; SnO = Angabe, ob in dem Reaktionsprodukt zweiwertiges Zinn nachweisbar war).

R-Nr.	V-Nr.	Sn g	HCl ccm	HNO_3 ccm	H_2O ccm	Θ_{max} ° C	NO_2	SnO	Bemerkungen
I	1	5.0	0	25	25	27 ÷ 28	viel	fehlte	anfangs löste sich das Zinn, schied sich aber bald als dicker, weißer in überschüssigem Wasser nicht, wohl aber in 22%iger Salzsäure (d = 1.10) löslicher Brei ab
I	2	5.0	1.0	25	24	35 ÷ 36	viel	fehlte	die Lösung war nur schwach getrübt
I	3	5.0	3.0	25	22	37 ÷ 38	fehlte	vorhand.	die Lösungen waren nur schwach getrübt und hatten eine mehr oder minder gelbliche Farbe
I	4	5.0	5.0	25	20	37 ÷ 38	„	„	
I	5	5.0	10.0	25	15	34 ÷ 35	„	„	
II	1	30	0	100	100	30	viel	fehlte	anfangs lebhafte, bald aber nachlassende Reaktion unter Bildung einer ziemlich klaren, eigentümlich grau opaleszierenden, immer dickflüssiger werdenden Lösung, die nach einigem Stehen zu einer kaum mehr beweglichen Gallerte erstarrte
II	2	30	5.0	100	95	37	viel	fehlte	die Lösung hatte eine graugelbliche Farbe und war etwas zähe
II	3	30	10.0	100	90	40 ÷ 41	„	„	die Lösungen waren anfangs etwas trübe, klärten sich aber bei ruhigem Stehen bald
II	4	30	15.0	100	85	40 ÷ 41	„	„	
II	5	30	25.0	100	75	40 ÷ 41	„	„	
III	1	11.9	6.0	40	54	40	fehlte	vorhand.	die Lösung war graugelblich gefärbt und ziemlich klar
III	2	11.9	6.0	55	39	35	deutlich	fehlte	Lösung III, 2 war ziemlich klar, Lösung III, 3 leidlich klar, Lösung III, 4 deutlich getrübt, Lösung III, 5 enthielt einen starken Niederschlag. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade wurden die Lösungen III, 2 und III, 3 vollkommen, die Lösung III, 4 fast vollkommen klar. Lösung III, 5 war sichtlich im Begriff, sich zu klären, als plötzlich die Ausscheidung einer großen Menge eines weißen, in Wasser leicht löslichen Niederschlages eintrat. Beim Eindampfen trübten sich auch die Lösungen III, 1 ÷ III, 4 und zwar zuerst III, 4, dann III, 3, darauf III, 2 und zuletzt III, 1.
III	3	11.9	6.0	70	24	32	viel	„	
III	4	11.9	6.0	85	9	30	„	„	
III	5	11.9	6.0	94	0	31.5	„	„	

Bei Behandlung mit salzsäurefreier Salpetersäure löst sich das Zinn, auch wenn die Konzentration der Säure und die Temperatur hoch genug sind, um vollständige Oxydation zu vierwertigem Zinn zu bewirken, in der Regel mehr oder minder klar auf, und nur bei höherer Salpetersäurekonzentration oder beim Erwärmen der Lösung scheidet sich die Zinnsäure mehr oder weniger vollständig als Gallerte aus. Diese Gallerte läßt sich leicht durch verdünnte Salzsäure peptisieren. Ebenso vermag selbst ein sehr geringer Salzsäuregehalt der Salpetersäure, welcher zur Bildung von Zinntetrachlorid auch nicht im entferntesten ausreicht, die Ausscheidung der Gallerte zu verhindern oder doch sehr zu erschweren. Allgemein gilt der Satz, daß die Zinnsäure um so leichter gelatiniert, je geringer die Konzentration der Salzsäure und je höher die der Salpetersäure ist. Trübe salzsäurehaltige Lösungen können in der Regel sowohl durch Hinzufügung von etwas mehr Salzsäure als auch durch bloßes Erwärmen, welches bei vollständiger Abwesenheit von Salzsäure die Koagulation der Zinnsäure eher begünstigt, geklärt werden. Außer dieser klärenden Wirkung besitzt die Salzsäure noch eine andere, sehr eigentümliche Wirkung: Sie kann innerhalb gewisser Grenzen die Oxydation des Zinns durch die Salpetersäure, anstatt sie, wie man eigentlich wohl erwarten sollte, zu fördern, insofern hemmen, als die Reaktion, die unter denselben Bedingungen, nur bei Abwesenheit der Salzsäure, bis zur Entstehung vierwertigen Zinns fortschreitet, nur noch bis zur Bildung zweiwertigen Zinns führt. Diese zunächst nur gelegentlich bei den Proben 3, 4 und 5 der Versuchsreihe I beobachtete Erscheinung (vgl. Tabelle 1) wurde durch eine besondere Versuchsreihe sichergestellt.

Je 1.00 g von granuliertem Zinn „Kahlbaum“ wurde in je 50 ccm eines Gemisches von farbloser, konzentrierter Salpetersäure ($d = 1.4$), 22%iger Salzsäure und Wasser eingetragen. Die Temperatur des Säure-Wassergemisches vor der Reaktion und die Temperatur, die es, bei äußerer Kühlung mit Wasser, 1 Minute und 4 Minuten nach Hinzufügung des Metalles erreicht hatte, wurde an einem gewöhnlichen Thermometer abgelesen, das durch Kork mit Seitenschlitz zur Ableitung der entwickelten Gase an den für die Reaktion benutzten 100 ccm Erlenmeyerkölbchen aus Jenaer Glas angebracht war. Nachdem sich das Zinn unter Umschütteln vollständig oder doch bis auf geringe Reste aufgelöst hatte, wurde die entstandene Lösung, die wenn sie nicht klar genug war, durch etwas verdünnte Salzsäure geklärt wurde, mit Sublimatlösung oder mit natronalkali-

Tabelle 2.

Hemmung der oxydierenden Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn durch Salzsäure.

(Erläuterungen: Das Säuregemisch wurde aus konzentrierter Salpetersäure ($d = 1.4$) und 22%iger Salzsäure ($d = 1.10$) in den in der Tabelle in ccm angegebenen Mengenverhältnissen hergestellt und stets durch Zugabe von reinem Wasser auf ein Gesamtvolumen von 50 ccm gebracht. Θ_0 = Temperatur des Säurewassergemisches in C° vor, Θ_1 = eine Minute und Θ_4 = vier Minuten nach Einwerfen des Zinns (1.00 g). NO_2 = Angabe über Entwickelung brauner Stickoxyde. Lösung = Angabe über das Aussehen der Lösung nach Oxydation des Zinns. SnO = Angabe über das Vorhandensein von zweiwertigem Zinn in der Lösung, und zwar bedeutet + den deutlich positiven, (+) den schwach positiven, — den negativen Ausfall der qualitativen Probe. In der Rubrik „Bemerkungen" finden sich Angaben über die Eigenschaften der Lösungen zwei Tage nach ihrer Herstellung [die Lösungen hatten während der zwei Tage offen in einem von Säure- und Ammoniakdämpfen freien Raume an einem halbhellen Orte gestanden].)

HNO_3 ccm	HCl ccm	Θ_0 in °	Θ_1 in °	Θ_4 in °	NO_2	Lösung	SnO	Bemerkungen Nach zwei Tagen war die Lösung
5	0	19	15	14	fehlt	unvollständig	+	
10	0	22	18	15	„	gelb, ziemlich klar	+	
15	0	20	16	15	„	gelb, klar	+	ausgesprochen gelb u. hatte einen stark. Bodensatz; die Reaktion auf Stannoverbindungen fiel stark positiv aus
20	0	15	17	—	fehlt	erst farblos u. klar, später gelblich und opaleszierend	+	
20	0	16	16	15	„		+ [1]	
20	10	19	18	18	„	klar, farblos	(+)	klar und farblos
25	0	20	18	16	vorhand.	erst leicht getrübt, dann allmähl. klarer, farblos	—	farblos und hatte einen starken weißen Bodensatz
25	0	17	20	19	„ [2]	klar, farblos	—	
25	0.5	19	20	18	—	—	—	klar und farblos
25	1.0	18	20	19	fehlt	—	+ [3]	klar und farblos
25	2.0	18	19	18	„	—	+ [4]	klar und farblos
25	5.0	17	16	15	„	klar, farblos	+ [5]	klar, farblos u. roch nicht nach Chlor
25	10.0	16	16	16	—	klar, farblos	+ [5]	klar, farblos u. roch nach Chlor
30	0	16	17	16	vorhand.	zieml. klar, farbl.	—	farbl. u. hatte ein. stark. weiß. Bodensatz
30	2.0	18	20	17	„ [2]	klar	—	klar und farblos
30	5.0	17	16	16	—	klar, farblos	+	klar, fast farbl. u. roch schwach nach Chlor
30	8.0	20	19	18	fehlt	—	+	klar, fast farblos und roch nach Chlor
30	10.0	17	16	15	—	klar, farblos	(+)	klar, schwach gelblich u. roch nach Chlor
35	0	20	—	15	vorhand.	mäßig klar	—	farbl. u. hatte ein. stark. weiß. Bodensatz
35	5.0	20	18	16	—	—	—	klar, fast farbl. u. roch schwach nach Chlor
35	8.0	20	20	17	fehlt	—	+ [6]	klar, schwach gelblich u. roch nach Chlor
35	10.0	15	16	15	„	farblos	+ [6]	klar, gelblich u. roch stark nach Chlor
40	0	17	—	15	vorhand.	sehr trübe	—	farbl. u. hatte ein. dick. weiß. Bodensatz
40	2.0	19	17	16	„	—	— [7]	klar, fast farbl. u. roch schwach nach Chlor
40	7.0	19	20	18	„	—	— [7]	klar, gelblich und roch nach Chlor
40	10.0	20	18	16	„	klar	—	klar, gelblich u. roch stark nach Chlor

[1] Die Bildung der Stannoverbindung fand, wie ein Versuch eine Minute nach Zugabe des Zinns zum Säuregemisch ergab, von vornherein statt, war also nicht die Folge eines etwaigen Verbrauches und damit eine Konzentrationsverminderung der Salpetersäure. [2] Durch den Geruch festgestellt. [3] Das SnO oxydierte sich rasch. [4] Das SnO oxydierte sich rasch; nach der Oxydation trat Geruch von NO_2 auf. [5] Das SnO hatte sich nach 2 Stunden vollständig oxydiert. [6] Das SnO oxydierte sich rasch und darnach trat Chlorgeruch auf. [7] Auch im Anfange der Reaktion, 4 resp. 6 Minuten nach Hinzufügung des Zinns zur Säure, war kein SnO nachzuweisen.

scher Wismuthydroxydsuspension qualitativ auf zweiwertiges Zinn geprüft. Auch konnte man, wie schon Tabelle 1 andeutet, bereits durch den Geruch ermitteln, ob zweiwertiges Zinn vorhanden wäre: Immer, wenn die Lösung nach Stickoxyden oder nach Chlor roch, fehlte zweiwertiges Zinn, im entgegengesetzten Fall war es immer vorhanden.

Die in Tabelle 2 zusammengestellten Versuchsergebnisse lassen die Hemmung der Oxydation durch die Salzsäure deutlich erkennen und zeigen auch, daß geringe Temperaturschwankungen für die Erscheinung nicht verantwortlich gemacht werden können. Je höher die Konzentration der Salpetersäure ist, um so mehr Salzsäure ist zur Hemmung der Oxydation erforderlich. Jedoch ist der Erscheinung eine obere Grenze gesetzt: Mit wachsender Konzentration der Säuren nimmt deren Wechselwirkung, die eigentliche Königswasserreaktion, zu, und damit tritt auch die nachträgliche Oxydation des zunächst gebildeten zweiwertigen Zinns mehr und mehr in den Vordergrund. In der Tat konnte diese nachträgliche Oxydation ohne Schwierigkeiten festgestellt werden: Die Stärke der Reaktion auf die Stannoverbindung nahm mit der Zeit mehr und mehr ab, und schließlich fiel die Reaktion überhaupt negativ aus. Die Stannoverbindungen sind in ihrer Mutterlösung viel unbeständiger, wenn sie ihre Entstehung der hemmenden Wirkung der Salzsäure verdanken, als wenn zu geringe Salpetersäurekonzentration an ihrem Auftreten schuld ist.

Setzt man die zweiwertiges Zinn enthaltenden Lösungen zum Zwecke des Eindampfens auf's Wasserbad, so tritt, nicht selten mit explosionsartiger Heftigkeit, stets vollständige Oxydation zu vierwertigem Zinn ein. Diese nachträglich, sowie auch die schon von vornherein vollständig oxydierten Lösungen sind meist, abgesehen von einer leichten Opaleszenz, klar durchsichtig oder werden es doch beim Erwärmen; nur in sehr stark salpetersauren Lösungen, z. B. bei Versuch 5 der Versuchsreihe III, bleiben sie trübe, ohne daß jedoch diese Trübung auf die Eigenschaften der Trockenrückstände wesentlichen Einfluß hätte. Aber auch bei den zunächst klaren Lösungen bewirkt im Verlaufe des Verdampfungsvorganges die allmähliche Erhöhung der Salpetersäurekonzentration meist plötzlich eine Ausscheidung von Zinnsäure, die übrigens ebenso wie die in von vornherein zu stark salpetersauren Lösungen vorhandene Trübung durch Zusatz von Wasser leicht in Lösung gebracht werden kann. Diese Ausscheidung erinnert sowohl durch die Art ihres

Einsetzens als auch durch ihr Aussehen an die Bildung eines kristallinischen Niederschlages. Indessen haben zahlreiche Versuche, mittels des einfachen oder mittels des Polarisationsmikroskopes Kristalle in dem Niederschlage nachzuweisen, zu dem Ergebnis geführt, daß es sich immer nur um amorphe[1] Massen handelt. Immerhin ist die Erscheinung so frappant, daß sich durch sie die Angabe von Berzelius, er habe bei der Behandlung von — zweifellos chlorhaltiger — *a*-Zinnsäure mit konzentrierter Salpetersäure Stanninitrat in Form seideglänzender Schuppen erhalten, wohl erklärt.

Auch die bei der Verdampfung der Lösung zur Staubtrockene zurückbleibenden Massen haben, obwohl auch sie immer nur amorph sind, häufig ein mehr oder minder kristallinisches Aussehen. Vor allen Dingen aber sind ihre anderen Eigenschaften von großem Interesse. Bei der Untersuchung zeigt sich nämlich, daß ihre „Löslichkeit", d. h. ihre Peptisierbarkeit, in sehr hohem Maße von dem ursprünglichen Salzsäuregehalt der Lösung abhängt, aus der sie entstanden sind: Je größer der Salzsäuregehalt ihrer Mutterlösung war, um so leichter lassen sie sich peptisieren. Durch allmähliche Steigerung des Salzsäuregehaltes lassen sich Präparate von fast beliebiger „Löslichkeit" gewinnen. In folgendem Abschnitt dieser Mitteilung soll dies im einzelnen gezeigt werden.

2. Die Peptisierbarkeit der Zinnsäuren.

Um die Peptisierbarkeit der Zinnsäuren zu bestimmen, wurde eine kleine Messerspitze der Substanz in einem Reagenzglase mit einigen Kubikzentimetern des Peptisierungsmittels übergossen und die etwaige Peptisierung entweder direkt durch die einfache Betrachtung oder, falls die Peptisierbarkeit nur gering war, nach dem Abfiltrieren des Ungelösten im Filtrat durch Fällung mit Ammoniak in der Siedehitze oder besser durch Schwefelwasserstoffwasser festgestellt. Bei stärkerer Löslichkeit konnte man auch bei Beobachtung mit der Lupe dicke Schlieren von der noch ungelösten Sub-

[1] Durch das Wort „amorph" soll hier nur ausgedrückt werden, daß die einzelnen beobachteten Komplexe ebensowenig wie die Flocken des „amorphen" Jodsilbers Kristallindividuen sind. Wohl aber können auch hier kryptokristallinische Gebilde vorliegen, wie es nach Tammann beim Jodsilber tatsächlich der Fall ist (vgl. Tammann, *Zeitschr. physik. Chem.* 75 (1911), 740). Auch v. Weimarn vertritt ja mit großer Lebhaftigkeit die Ansicht, daß die angeblich amorphen Erscheinungsformen der Stoffe in Wirklichkeit kristallinisch seien (vgl. z. B. v. Weimarn, Grundzüge der Dispersoidchemie, Dresden 1911).

stanz abfließen sehen. Die so erhaltenen, meist recht klaren Lösungen waren keineswegs immer längere Zeit haltbar, im Gegenteil ließ ihre Haltbarkeit nicht selten viel zu wünschen übrig. Oft, so besonders bei der Auflösung der Präparate in Wasser oder verdünnter Schwefelsäure, konnte beobachtet werden, wie eine zunächst mehr oder minder klare Lösung sich wieder trübte, ja unter Umständen trat die Trübung noch während des Peptisierungsvorganges ein und brachte diesen zum Stehen, eine Erscheinung, die besonders deutlich den prinzipiellen Unterschied zwischen Peptisierung und Koagulation einerseits, Lösung und Fällung andererseits erkennen ließ. Konzentriertere alkoholische Lösungen erstarrten wohl auch, ganz wie wässerige Gelatinelösungen, zu klar durchsichtigen, in der Durchsicht schwach gelblichbraunen, in der Aufsicht etwas opaleszierenden Gallerten von erheblicher Konsistenz.

Was das Alter der zu den Versuchen benutzten Präparate anbetrifft, so wurden die Präparate der Versuchsreihen I und III unmittelbar nach der Herstellung, die der Versuchsreihe I außerdem noch 4 Jahre nach der Herstellung und die von Versuchsreihe II überhaupt nur einmal 4 Jahre nach ihrer Gewinnung untersucht. Während der 4 Jahre waren die Präparate in mit Korkstopfen verschlossenen Präparatengläschen aufbewahrt worden, und da alle Präparate etwas Stickoxyde oder Chlor abgaben, was beim Öffnen der Gefäße leicht durch den Geruch zu erkennen war, so waren sämtliche Korkstopfen mehr oder minder angefressen.

Die Ergebnisse der nach Möglichkeit in gleicher Weise angestellten, also unter sich vergleichbaren Versuche sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Zinnsäurepräparate sind von oben nach unten nach der relativen, d. h. auf 1 g Zinn bezogenen Salzsäuremenge, die bei Beginn des Oxydations- und Lösungsvorganges in dem Säuregemisch vorhanden gewesen war, und die Peptisierungsmittel von links nach rechts nach abnehmender Peptisierungswirkung geordnet.

Aus der Tabelle ergibt sich folgendes:

1. Bei demselben Präparat nimmt die peptisierende Wirkung der Peptisierungsmittel, sofern überhaupt ein Unterschied wahrnehmbar ist, in der Reihenfolge

$$\text{2-mol. HCl} \longrightarrow 22\,\%\text{ige HCl} \longrightarrow \text{2-mol. } HNO_3 \longrightarrow \text{Alkohol}$$
$$\longrightarrow \text{1-mol. } H_2SO_4 \longrightarrow H_2O \longrightarrow \text{Äther}$$

ab.

Tabelle 3.

Die Peptisierbarkeit der salzsäurehaltigen Zinnsäuren.

(Bedeutung der Spaltenköpfe: Präparat = Versuchsreihe und Nummer des Präparats unter Bezugnahme auf Tabelle 1; HCl:Sn und HNO_3:Sn = g HCl und g HNO_3, die in der Mutterlösung auf 1 g Sn kamen; die übrigen Spalten enthalten Angaben über die Peptisierbarkeit der Präparate durch die in den Spaltenköpfen angeführten Peptisierungsmittel.

Präparat	HCl : Sn	HNO_3 : Sn	2-mol. HCl	22 %ige HCl (d = 1.10)	2-mol. HNO_3	Äthylalkohol, absol.	1-mol. H_2SO_4	Wasser	Diäthyläther
I, 1	0	4.55	ziemlich leicht	ziemlich wenig	sehr wenig		nicht		
II, 1	0	3.03	ziemlich leicht*	wenig*	nicht*	nicht*	nicht*	nicht*	
II, 2	0.037	3.03	leicht*	deutlich*	deutlich*	nicht*	nicht*	nicht*	
I, 2	0.044	4.55	ziemlich leicht (deutlich*)	beträchtlich (etwas*)	beträchtlich (kaum merklich*)	nicht*	sehr wenig (nicht*)	nicht (nicht*)	
II, 3	0.073	3.03	leicht*	ziemlich leicht*	deutlich*	sehr wenig*	nicht*	nicht*	
II, 4	0.110	3.03	leicht*	ziemlich leicht*	ziemlich leicht*	deutlich*	sehr wenig*	nicht*	
III, 1	0.111	3.06	sehr leicht	ziemlich leicht, aber schwerer als durch 2-mol. HCl	leicht	leicht	wenig	durch rein. Wasser deutlich, durch schwach NH_3-haltiges Wasser etwas leichter	
III, 2	0.111	4.20				wenig			
III, 3	0.111	5.35				leicht			
III, 4	0.111	6.50				leicht			
III, 5	0.111	7.19				etw. leicht. als d. Präp. III,1 ÷ III,4			
I, 3	0.132	4.55	leicht (ziemlich leicht*)	ziemlich leicht (deutlich*)	leicht (ziemlich leicht*)		ziemlich leicht; nach einig. Zeit Trüb. (kaum peptisierbar*)	wenig (nicht*)	
II, 5	0.183	3.03	sehr leicht*		leicht*	leicht*	deutlich*	ziemlich leicht*	
I, 4	0.220	4.55	sehr leicht (sehr leicht*)	leicht (leicht*)	leicht (leicht*)	leicht*	leicht (leicht u. sogleich spontan Koagulation*)	leicht (leicht mit spontan eintretender Koagulation*)	nicht*
I, 5	0.440	4.55	sehr leicht (sehr leicht*)	leicht (leicht*)	leicht (leicht*)	sehr leicht (sehr leicht*)	leicht (leicht, der bald spont. Koagulat.)	leicht	deutlich

* Die mit einem Sternchen * bezeichneten Angaben beziehen sich auf Versuche, die 4 Jahre nach der Herstellung der Präparate angestellt worden sind.

2. Dasselbe Peptisierungsmittel wirkt um so stärker peptisierend, je größer die relative Salzsäuremenge in der Mutterlösung des Präparates war.

3. Innerhalb von 4 Jahren haben sich die Präparate nur wenig verändert; sie wären vielleicht ganz unverändert geblieben, wenn sie zweckmäßiger, d. h. in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt worden wären.

3. Die Eigenschaften der aus den Zinnsäuren erhaltenen Lösungen.

Zunächst wurden mit den vier ersten Proben der Versuchsreihe I bald nach ihrer Gewinnung Lösungen hergestellt und ihre Beständigkeit und ihr makroskopisches und ultramikroskopisches Aussehen untersucht. Aus den Versuchen, die mit allen erforderlichen Einzelheiten in Tabelle 4 zusammengestellt sind, ergibt sich, daß sich auch hier die Präparate wieder nach dem Salzsäuregehalt ihrer Mutterlösungen anordnen:[1] Je größer der Salzsäuregehalt der Mutterlösungen war, um so beständiger sind die aus den festen Präparaten hergestellten Lösungen.

Zur weiteren Charakterisierung der Präparate wurden quantitativ Trübung (II, 239) und Sulfatwert (II, 225) der Lösungen bestimmt.

Zu diesen Messungen wurden Lösungen verwendet, die aus den Präparaten der Versuchsreihe II durch 2 oder durch 30 Minuten dauernde Peptisierung mit konzentrierter Salzsäure in der Weise hergestellt waren, daß die Konzentration der fertigen Lösung wie früher (II, 223) an SnO_2 0.1-mol., an HCl 0.8-mol. war. Die Lösungen entsprachen demnach den Lösungen der fünf Standardsäuren, über deren Verhalten in der vorhergehenden Mitteilung eingehend berichtet worden ist, nur war ihr Säuregehalt insofern etwas höher, als die Präparate selbst noch etwas Salpetersäure und etwas Salzsäure enthielten, deren Menge bei der Berechnung der Säurekonzentration nicht in Rechnung gesetzt ist.

---

[1] Die ultramikroskopischen Angaben sind zur Beurteilung der Teilchengröße der Präparate ohne weiteres natürlich nicht zu verwenden, denn unter Teilchengröße ist nach den Darlegungen in der vorhergehenden Mitteilung (II, 260) die Größe der Primärteilchen zu verstehen, während hier, da ja offenbar Lösungen in statu coagulandi vorlagen, nur die die Intensität des Tyndallkegels bestimmende Größe der Sekundärteilchen zur direkten Beobachtung gelangte.

Tabelle 4.

Haltbarkeit und makroskopisches und ultramikroskopisches Aussehen von Lösungen der Präparate I, 1 bis I, 4.

Versuch	I, 1	I, 2	I, 3	I, 4
1. 1.00 g* Substanz + 20 ccm HCl (d = 1.10) + 40 ccm H_2O. Aussehen der Lösung	schwach getrübt	blank	blank	blank
2. Je 1.0 ccm der Lösungen von Versuch 1 wurde nach zweitägigem Stehen mit 25 ccm Wasser verd. Aussehen d. erhalt. Lösg. nach 3 Std.	deutlich blaue Opaleszenz	Andeutungen von blauer Opaleszenz	blank	blank
nach 15 Std.	dicker Niederschlag	dicker Niederschlag	deutlich trübe	Andeutungen von blauer Opaleszenz
3. 0.100 g Subst. + 1 ccm HCl (d = 1.10) + 99 ccm H_2O. a) Beobacht. unmittelbar nach der Herstellung: α) Aussehen im Bogenlichtkegel des Spalt-Ultramikroskops	sehr starker Tyndallkegel	starker Tyndallkegel	schwacher Tyndall-kegel	schwacher Tyndall-kegel
β) Ultramikroskopische Untersuchung I Lichtkegel	sehr hell	sehr hell ab. schwäch. als bei Präp. I, 1.	deutlich	deutlich
II Polarisation des Lichtkegels	vorhanden	vorhanden	vorhanden	vorhanden
III Einzelteilchen	nur Staubteilchen	nur Staubteilchen	nur Staubteilchen	nur Staubteilchen
IV Netz	sehr deutl. sichtbar	deutlich sichtbar	kaum sichtbar	kaum sichtbar
b) Makroskopisches Aussehen der Lösung: α) etwa 1 Stunde nach der Herstellung	sehr trübe	deutlich trübe	klar	klar
β) etwa 3 Stunden nach der Herstellung	starker Niederschlag am Boden		deutl. Trübg., bei I, 3 etw. stärk. als bei I, 4	
γ) etwa 15 Stunden nach der Herstellung	Überall abgesetzte Niederschläge; die Menge der Niederschläge war bei den Präparaten I, 3 und I, 4 geringer als bei I, 1 und I, 2.			

* Beim Abwägen der Proben in der Feinwage wurde die bereits von VAN BEMMELEN an der Kieselsäure beobachtete Erscheinung wiedergefunden, daß die kleinen Substanzbrocken infolge rascher Austrocknung in der Wage explosionsartig zersprangen, so daß, wenn die Proben nicht im verschlossenen Gefäß abgewogen wurden, binnen wenigen Minuten der Boden der Wage mit weißen Flocken wie nach einem Schneefall bedeckt war.

Tabelle 5.

Die Intensität des Tyndallkegels in den aus den Zinnsäuren hergestellten kolloidalen Lösungen.

Erläuterungen: Die Lösungen waren wie früher [II, 222] durch Peptisierung der festen Präparate mit konzentrierter Salzsäure ($d = 1.19$) und Verdünnung mit Wasser hergestellt worden. Nach der Verdünnung war die Konzentration der Lösung in allen Fällen an SnO_2 0.1 Mol. und an HCl etwa* 0.8 Mol. Als Einheitstyndallkegel diente derjenige einer 2 Jahre alten Lösung der 0°-Säure; die Bezeichnungen 0°-Säure, 25°-Säure und 75°-Säure beziehen sich auf die alten Präparate der zweiten Mitteilung zur Isomerie der Zinnsäuren.)

Präparat	Peptisierungsdauer	Alter der Lösung	Relative Intensität des Tyndallkegels
0°-Säure	24 Stunden	etwa 25 Monate	1.00
25°-Säure	2 Minuten	„ 25 „	1.21
75°-Säure	24 Stunden	„ 25 „	4.52
II, 1	2 Minuten	1 Tag	1.46
	30 „	1 „	1.14
II, 2	2 „	1 „	0.98
	30 „	1 „	0.94
II, 3	2 „	1 „	0.92
	30 „	1 „	0.87
II, 4	2 „	1 „	0.98
	30 „	1 „	0.83
II, 5	2 „	1 „	0.88
	30 „	1 „	0.83

* Die konzentrierte Salzsäure wurde nur mit einem kleinen Meßzylinderchen abgemessen, der Eigengehalt der Präparate an Mineralsäure wurde nicht berücksichtigt.

Für die tyndallmetrischen Messungen wurde nicht der früher angewendete provisorische Apparat, sondern das nach den Angaben von S. Valentiner und mir von der Firma Franz Schmidt & Haensch in Berlin S 42 gebaute Instrument benutzt. Über das Tyndallmeter in seiner jetzigen Form sowie über seine Benutzung zu Messungen wird in einer binnen kurzem erscheinenden ausführlicheren Mitteilung von Valentiner und mir berichtet werden. Hier seien nur die an den vorliegenden Lösungen erhaltenen Resultate angeführt. In Tabelle 5 ist die Helligkeit des Tyndallkegels in relativem Maße angegeben, und zwar diente als Einheit die Helligkeit des Tyndallkegels der noch vorhandenen alten Lösung (0°-Säure; $SnO_2 = 0.1$ Mol.; $HCl = 0.8$ Mol.; $t = 2'$).[1] Zum weiteren Vergleich sind auch noch zwei andere alte Lösungen gemessen worden. Die Versuche zeigen, daß die Lösungen der neuen Präparate mit Aus-

[1] Wegen der Bezeichnungen vgl. II, 221—222.

nahme der des Präparates I, 1 etwas klarer als die klarsten alten Lösungen sind. Das weist wohl darauf hin, daß die Primärteilchen der neuen Präparate kleiner als die der feinkörnigsten der alten Säuren ist, jedoch ist dieser Schluß nicht zwingend, weil erstens die alten Lösungen sich im Laufe der Zeit getrübt haben können und weil zweitens die Intensität des Tyndallkegels ohne weiteres überhaupt nicht als Maß für die Größe der Primärteilchen benutzt werden darf (vgl. II, 260).

Vollkommen entscheidende Resultate aber geben nun die Sulfatwerte der aus den Präparaten hergestellten Lösungen. Die ersten Bestimmungen der Sulfatwerte wurden an denselben Lösungen ausgeführt, die auch zur Ermittelung der Tyndallwerte gedient hatten. Die Zahlenangaben waren aber darum nicht ganz einwandfrei, weil die zur Peptisierung benutzte konzentrierte Salzsäure nur ziemlich roh mittels eines kleinen Meßzylinders abgemessen war. Aus diesem Grunde und ferner vor allen Dingen, um einen Anhalt darüber zu gewinnen, ob etwa der in den festen Präparaten vorhandene, bei der Berechnung der Säurekonzentration nicht berücksichtigte Gehalt an Salzsäure und Salpetersäure von wesentlichem Einfluß auf die Höhe des Sulfatwertes sei, wurden aus den drei Präparaten II, 1, II, 2 und II, 5 neue Lösungen hergestellt, zu denen die Salzsäure mit der Bürette abgemessen wurde, und zwar wurden nicht nur Lösungen mit dem Endsalzsäuregehalt 0.8 Mol., sondern auch solche mit einem um 10% höheren und solche mit einem um 10% niedrigeren Salzsäuregehalt bereitet. Diese Kontrollversuche ergaben in Übereinstimmung mit früheren Versuchen (II, 234), daß eine Erhöhung der Säurekonzentration in der Tat selbst innerhalb der engen Grenzen, die hier in Betracht kommen, eine sehr wesentliche Erhöhung des Sulfatwertes zur Folge hat; stiegen doch die Sulfatwerte bei Erhöhung der Säurekonzentration von 0.72 auf 0.88 Mol. um 30—50%. Diese Unsicherheit ist indessen auf das Endergebnis ohne jeden Einfluß. Mag man die höchsten oder die niedrigsten der erhaltenen Sulfatwerte nehmen, auf alle Fälle kommt man zu dem Ergebnis[1], daß das Präparat II, 1 etwa der alten 75°-Säure, das Präparat II, 2 etwa der alten 50°-Säure, das Präparat II, 3 etwa der alten 0°- oder 25°-Säure entspricht, und daß die Präpa-

[1] Der Gesamtsäuregehalt der Präparate belief sich nach den Analysen auf etwa 0.5 Mol HCl + HNO_3 pro Mol SnO_2; vgl. den folgenden Abschnitt.

rate II, 4 und besonders II, 5 wesentlich feinkörniger als die feinkörnigsten der früher untersuchten Präparate sind.[1]

Tabelle 6.

Die Sulfatwerte der aus den Zinnsäuren hergestellten Lösungen.

(Erläuterungen: Die Lösungen waren wie früher [II, 222] durch Peptisierung der festen Präparate mit konzentrierter Salzsäure ($d = 1.19$), und Verdünnung mit reinem Wasser hergestellt worden. Nach der Verdünnung war die Konzentration der Lösungen an SnO_2 immer 0.1 mol.: die Konzentration der Salzsäure in der fertigen Lösung ist in der Tabelle angegeben, jedoch ist bei der Berechnung der Säurekonzentration der Eigengehalt der festen Zinnsäure an freier HCl und HNO_3 in keinem Falle berücksichtigt worden.*

Präparat	Peptisierungsdauer	Salzsäurekonzentration	Alter der Lösung	Sulfatwert
II, 1	2 Minuten	0.72 mol.	48 Stunden	0.615 ccm
	2 „	0.80 „	48 „	0.73 „
	2 „	etwa 0.8 „	45 „	0.68 „
	30 „	etwa 0.8 „	9 Tage	0.75 „
	2 „	0.88 „	48 Stunden	0.805 „
II, 2	2 Minuten	etwa 0.8 mol.	45 Stunden	1.51 ccm
	30 „	etwa 0.8 „	9 Tage	1.60 „
II, 3	2 Minuten	0.72 mol.	48 Stunden	2.22 ccm
	2 „	0.80 „	48 „	2.80 „
	2 „	etwa 0.8 „	45 „	2.52 „
	30 „	etwa 0.8 „	9 Tage	3.25 „
	2 „	0.88 „	48 Stunden	3.65 „
II, 4	2 Minuten	etwa 0.8 mol.	45 Stunden	6.50 ccm
	30 „	etwa 0.8 „	9 Tage	10.15 „
II, 5	2 Minuten	0.72 mol.	48 Stunden	9.9 ccm
	2 „	0.80 „	48 „	14.0 „
	2 „	etwa 0.8 „	45 „	9.6 „
	2 „	etwa 0.8 „	6 Tage	9.0 „
	30 „	etwa 0.8 „	9 „	16.35 „
	2 „	0.88 „	48 Stunden	18.5 „

* Bei den in der Tabelle mit „etwa“ bezeichneten Salzsäurekonzentrationen wurde die konzentrierte Salzsäure zur Peptisierung mittels eines kleinen Meßzylinders, in allen übrigen Fällen mittels einer Bürette abgemessen.

Die kolloidchemische Charakterisierung der Präparate führt also zu dem Ergebnis, daß ein Salzsäuregehalt der Salpetersäure die Entstehung feinteiliger Zinnsäuren bewirkt, und zwar sind die Säuren um so feinteiliger, um so mehr *a*-Zinnsäuren, je größer der Salz-

[1] Bemerkenswert ist, daß auch die Sulfatwerte frisch hergestellter Zinnchloridlösungen niedriger als die der Präparate II, 4 und II, 5 sind. Die Erklärung dürfte in den bereits früher erwähnten Unregelmäßigkeiten liegen, die beim Übergange von kristalloidalen zu kolloidalen Systemen auftreten.

säuregehalt der Mutterlösung war. Durch die Einwirkung von salzsäurehaltiger Salpetersäure auf metallisches Zinn kann man leicht äußerst feinkörnige Zinnsäuren gewinnen.

4. Die analytische Zusammensetzung der Zinnsäuren.

Das Verfahren zur Gewinnung und Isolierung der leicht-peptisierbaren, festen Zinnsäuren, das hier benutzt worden ist, kann natürlich nicht zu reinen Präparaten führen. Die qualitative Untersuchung zeigt, daß die Präparate außer Wasser und den Reduktionsprodukten der Salpetersäure, von denen Ammoniak nachgewiesen wurde, Salpetersäure und Salzsäure enthalten. Einer quantitativen Analyse wurden die Präparate der Versuchsreihe II, und zwar nach folgender Methode unterworfen.

Zur SnO_2-Bestimmung wurden abgewogene Mengen der Präparate in einem glasierten Rosetiegel zunächst sehr vorsichtig im Sauerstoffstrom, um die Verflüchtigung von $SnCl_4$ zu verhindern, und später ohne Sauerstoffstrom stark vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Für die Chlorbestimmung wurden die Präparate in Porzellantiegeln mit Soda-Pottasche geschmolzen, die Schmelze wurde mit Wasser extrahiert und filtriert, das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert, mit einem Überschuß einer 0.1-norm. Silbernitratlösung versetzt und das nichtverbrauchte Silbernitrat durch Rhodanammonium zurücktritiert. Das verbrauchte Silbernitrat entspricht dem vorhandenen Chlor.

Die Bestimmung der Salpetersäure geschah nach Schlösing und Grandeau auf gasanalytischem Wege durch Reduktion der Salpeter-

Tabelle 7.

Die analytische Zusammensetzung der Zinnsäuren.

Erläuterung: In der Tabelle gibt die Kolumne $HCl:SnO_2$ und $HNO_3:SnO_2$ an, wieviel Moleküle HCl und HNO_3 auf ein Molekül SnO_2 kommen.)

Präparat					in %
II, 1	II, 2	II, 3	II, 4	II, 5	
78.5	76.8	77.8	75.7	78.4	SnO_2
—	2.1	3.8	5.0	7.0	HCl
14.7	13.4	9.5	9.2	6.5	HNO_3
6.8	7.7	8.9	10.1	8.1	$H_2O + NH_3$*
—	0.11	0.20	0.27	0.37	$HCl:SnO_2$
0.45	0.42	0.29	0.29	0.20	$HNO_3:SnO_2$

* Als Differenz bestimmt.

(und etwa vorhandener salpetriger) Säure mittels Eisenchlorür zu Stickoxyd und dessen Volumetrie.[1]

Die in Tabelle 7 zusammengefaßten Analysenergebnisse zeigen, daß die Präparate um so mehr Salzsäure enthalten, je reicher die Mutterlösung an Salzsäure war, daß aber die Menge der von den Zinnsäuren zurückgehaltenen Salpetersäure mit steigender Salzsäuremenge abnimmt. Der Gesamtsäuregehalt der 5 Präparate ist annähernd konstant 0.5 Mol auf 1 Mol SnO_2.

Theoretisches.

Die Versuche haben gezeigt, daß steigende Salzsäurekonzentration der Mutterlösung die Zinnsäurepräparate reicher an Salzsäure, ärmer an Salpetersäure, feinteiliger und leichter peptisierbar macht. Oder mit anderen Worten: Die Peptisierbarkeit geht der Abnahme der Salpetersäurekonzentration, der Zunahme der Salzsäurekonzentration und der Verkleinerung der Primärteilchen, also drei mit Sicherheit festgestellten Faktoren parallel, und damit erhebt sich die Frage, welcher dieser drei Faktoren den wesentlichen, den bestimmenden Einfluß auf die Peptisierbarkeit ausübt.

Am einfachsten läßt sich die Frage nach dem Einfluß der Salpetersäure entscheiden. Die Versuche haben gezeigt (vgl. Tabelle 3), daß verdünnte Salpetersäure ein besseres Peptisierungsmittel für die Zinnsäuren ist als Wasser. Ferner hat Versuchsreihe III, bei der die Menge der Salzsäure konstant gelassen und nur die der Salpetersäure verändert wurde, Präparate geliefert zwischen denen ein merklicher Unterschied im Verhalten nicht besteht. Beide Tatsachen weisen übereinstimmend darauf hin, daß die Salpetersäure keinen ungünstigen Einfluß auf die Peptisierbarkeit der Zinnsäuren ausübt. Die Rolle der Salpetersäure beschränkt sich bei den Versuchen auf die Wirkung als Oxydans.

Größere Schwierigkeiten bietet die Beantwortung der Frage nach einem etwaigen Einfluß der Korngröße der Primärteilchen auf die Peptisierbarkeit. In der Tat läßt sie sich, soweit ich sehen kann, nur experimentell durch umfassende Versuchsreihen mit Sicherheit erledigen. Immerhin gestattet der Ausfall des folgenden Versuches eine Übersicht über die Sachlage.

3 g der Zinnsäure I, 5, also der am leichtesten peptisierbaren Zinnsäure, über die hier berichtet worden ist, wurden in 30 ccm

[1] Vgl. Treadwell, Lehrbuch, Bd. 2, Leipzig 1911, S. 375—379.

Wasser gelöst, die fast klare Lösung wurde zur Befreiung von Staub durch ein gewöhnliches Filter filtriert und mit reinem Wasser auf 300 ccm verdünnt. Nach der Verdünnung trat bald Opaleszenz ein, die sich allmählich in eine ausgesprochene Trübe verwandelte. Die Trübe wurde durch ein großes Filter abfiltriert. Das Filtrat war frei von Zinn, enthielt aber viel Salzsäure. Der Niederschlag wurde noch oberflächlich mit etwas Wasser ausgewaschen, dann ließ man die Flüssigkeit über Nacht möglichst vollständig ablaufen. Am anderen Morgen wurde die Gallerte zwischen Filtrierpapier gut abgepreßt, blieb einen Tag an der Luft liegen und wurde schließlich — sie war schon ziemlich trocken — für weitere zwei Tage in einem mit Phosphorpentoxyd beschickten Exsikkator sich selbst überlassen. Danach war sie vollkommen trocken und konnte nun untersucht werden.

Ein qualitativer Parallelversuch ergab, daß der Chlorgehalt des gereinigten Präparates I, 5 erheblich geringer als der des Präparates I, 2 war. Diesem geringen Chlorgehalte entsprach auch die Peptisierbarkeit: Wasser, Alkohol und verdünnte Schwefelsäure wirkten überhaupt nicht mehr peptisierend. Peptisierbarkeit durch 2-norm. HNO_3 konnte gerade eben noch nachgewiesen werden, und nur verdünnte Salzsäure peptisierte noch ziemlich gut; in Tabelle 3 würde Präparat I, 5 nach der Reinigung also zwischen II, 1 und II, 2 einzuordnen sein.

Die Peptisierung mit konzentrierter Salzsäure bei einer Peptisierungsdauer von 2 Minuten zu einer Lösung, die an SnO_2 0.1- und an HCl 0.8-molar war, lieferte eine deutlich trübe Flüssigkeit, die auch durch Filtration, bei der nur einige Filtrierpapierfasern entfernt wurden, nicht klarer wurde, denn die Intensität ihres Tyndallkegels betrug vor und nach der Filtration fast identisch 1.80 der auch für die anderen Lösungen dieser Mitteilung gebrauchten Einheit (vgl. Tabelle 5), war also verhältnismäßig hoch. Ihr Sulfatwert aber war nur unwesentlich gesunken, denn er war nach der Reinigung 9.0, während er sich vorher, wenn man der durch die Reinigung bewirkten Verminderung des Säuregehaltes durch Vergleich mit der säureärmsten alten Lösung Rechnung trägt, auf 9.6—9.9 belief. Durch die Reinigung war also, wie es auch nach den früheren Darlegungen über die relative Stabilität der Primärteilchen zu erwarten war, die Korngröße nicht wesentlich verändert worden; die starke Abnahme der Peptisierbarkeit kann demnach befriedigend nur durch die Abnahme des Salzsäuregehaltes des Präparates erklärt werden.

Wenn die Korngröße der Primärteilchen, wie man es etwa nach der ZSIGMONDYschen Theorie der Peptisierung[1] erwarten sollte, auf die Peptisierbarkeit wirklich von Einfluß ist, so tritt dieser Einfluß an Größe jedenfalls hinter dem Einfluß der Salzsäure hier vollkommen zurück.

Demnach bleibt als Hauptfaktor für die Peptisierbarkeit der Zinnsäuren der Salzsäuregehalt übrig, und in der Tat stimmen mit dieser Schlußfolgerung alle Beobachtungstatsachen überein. Erstens ist verdünnte Salzsäure ein gutes Peptisierungsmittel für die Zinnsäure, und zweitens nimmt die „Löslichkeit" der Präparate mit ihrem Salzsäuregehalt zu. Daß in diesem Ergebnis auch der Schlüssel für die Erklärung der Peptisierung der Zinnsäure durch Behandlung mit konzentrierter Salzsäure und nachträgliche Verdünnung der Suspension oder Emulsion mit Wasser liegt, sei nur nebenbei bemerkt.

Nach diesen Ergebnissen erscheint die Frage von Wichtigkeit, in welcher Form die Salzsäure in den Präparaten enthalten ist.

Zunächst könnte man, wenn man an die Frage herantritt, wohl auf den Gedanken kommen, daß es sich um basische Chloridnitrate etwa von der Formel $2SnO_2.H(Cl, NO_3).aq.$ handeln könne. Indessen zeigt eine genauere Überlegung bald, daß die Durchführung dieser Annahme auf Schwierigkeiten stößt, die nur durch ad hoc gemachte Zusatzhypothesen zu überwinden sind. Bei der für die Sulfatwertbestimmung vorgenommenen Peptisierung mit konzentrierter Salzsäure verhielten sich die Präparate ganz normal, und auch die bei der Peptisierung gewonnenen Lösungen ließen nichts Ungewöhnliches erkennen, gaben sie doch sogar mit Zinnchlorür die charakteristische Gelbfärbung. Auch wäre es nicht verständlich, wie sich bei dem oben besprochenen Versuch der Reinigung des Präparates I, 5, der

---

[1] Vgl. RICHARD ZSIGMONDY, Kolloidchemie, Leipzig 1912, S. 76. — In der Tat weisen einige Beobachtungen auf einen Einfluß der Korngröße auf die Peptisierbarkeit hin. So erwies sich die alte 0°- und die alte 25°-Säure bei einer jetzt, d. h. etwa 3 Jahre nach der Herstellung vorgenommenen Prüfung im Gegensatz zu der grobkörnigen 75°-Säure als etwas „löslich" in verdünnter Salzsäure, und ein einzelner Versuch, aus der 100°-Säure durch Behandlung mit konzentrierter Salzsäure ein leicht peptisierbares Produkt in fester Form zu gewinnen, schlug fehl. Im allgemeinen ist ja das Gebiet von Bedingungen, innerhalb dessen die kolloidalen Lösungen verhältnismäßig beständig sind und auf das man bei der Peptisierung kommen muß, wenn anders der Versuch erfolgreich sein soll, bei den grobteiligen Zinnsäuren viel enger als bei den feinteiligen, und darum ist auch die Gefahr, daß sich über den Peptisationsvorgang ein Koagulationsvorgang lagert und jenen sistiert, dort viel größer als hier.

ja nach dieser Auffassung mit einer echten Hydrolyse, d. h. einer molekularen Reaktion verbunden wäre, die Größe der Primärteilchen hatte erhalten sollen.

Danach bleibt wohl nur die Annahme übrig, daß die Salzsäure von der Zinnsäure durch Adsorption festgehalten wird. Diese Annahme steht mit keiner einzigen mir bekannten Tatsache in Widerspruch, schmiegt sich vielmehr allen Beobachtungen auf das beste an und findet außerdem qualitativ und quantitativ ihre experimentelle Bestätigung in dem von VAN BEMMELEN erbrachten Nachweise,[1] daß die Zinnsäure in der Tat ein sehr erhebliches Adsorptionsvermögen für die Salzsäure besitzt. Nach den Versuchen von VAN BEMMELEN wurden nämlich von 1000 Millimolen SnO_2 je nach der Konzentration der Salzsäure in der Lösung 10 bis 372 Millimole HCl adsorbiert, d. h. Mengen von derselben Größenordnung, wie sie in den hier beschriebenen Präparaten vorhanden sind.[2]

Zum Schluß seien noch einige Worte über die eigentümliche Wirkung gesagt, welche die Salzsäure auf die Zinnsäure ausübt. Die Wirkung der Salzsäure entspricht, wie die folgende Gegenüberstellung zeigt, in auffallender Weise der Wirkung der Schutzkolloide auf die irreversibelen Kolloide im allgemeinen:

Schutzkolloide	Salzsäure
begünstigen bei der Herstellung irreversibeler Kolloide die Entstehung feinteiliger Präparate;	begünstigt bei der Herstellung der Zinnsäure die Entstehung feinteiliger Präparate;
erschweren die Koagulation von Lösungen irreversibeler Kolloide;	erschwert die Koagulation kolloidaler Zinnsäurelösungen;
machen die Gele irreversibeler Kolloide mehr oder minder reversibel.	macht die Zinnsäure mehr oder minder reversibel.

---

[1] J. M. VAN BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* **23** (1900), 111; vgl. auch J. M. VAN BEMMELEN, Die Absorption, herausgegeben von Wo. OSTWALD, Dresden 1910, S. 393.

[2] Selbstverständlich schließt diese Auffassung die Möglichkeit nicht aus, daß die durch Adsorption aufgenommene Salzsäure nachträglich mit den an der Oberfläche liegenden Partien der Zinnsäureteilchen eine chemische Reaktion eingegangen ist. Jedoch muß betont werden, daß Versuche, in den Präparaten das Vorhandensein von Zinntetrachlorid oder dem PFEIFFERschen Zinnoxychlorid $SnCl_3(OH)$ (vgl. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38** (1905), 2466) nachzuweisen vergeblich gewesen sind. Die Präparate ließen Unregelmäßigkeiten in den Löslichkeitsverhältnissen, wie sie bei Anwesenheit definierter Stanniverbindungen neben der Zinnsäure zu erwarten wären und wie sie an Präparaten anderer Darstellung tatsächlich beobachtet worden sind, nicht erkennen.

Die Salzsäure spielte hier der Zinnsäure gegenüber die Rolle eines „Schutzelektrolyten".

Derartige Schutzelektrolyte scheinen für die anorganische Chemie von erheblicher Bedeutung zu sein. Bei der Zinnsäure kommt als Schutzelektrolyt außer der Salzsäure vor allen Dingen noch Kalilauge in Frage, deren Wirkung ja mit derjenigen der Salzsäure in vollkommener Parallele stehen dürfte. Auch bei anderen Oxydhydraten, wie z. B. dem Eisenoxyd- und Aluminiumoxydhydrat tritt die Salzsäure und beim Aluminiumoxydhydrat auch Kali- oder Natronlauge als Schutzelektrolyt hervor, jedoch können auch Salze, wie etwa beim kolloidalen Schwefel das Natriumsulfat oder Natriumchlorid, in dieser Weise wirken. Jedenfalls dürften weitere systematische Untersuchungen der Schutzelektrolytwirkung, die ja schon oft die Aufmerksamkeit der Forschung auf sich gelenkt hat und auch häufig, allerdings wohl von etwas anderen Gesichtspunkten als hier, diskutiert worden ist[1], noch zu manchem überraschenden Ergebnis führen und vielfache Aufklärung bislang schwerverständlicher Erscheinungen liefern.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird in Ergänzung der zweiten Mitteilung zur Isomerie der Zinnsäuren über die Darstellung und die Eigenschaften leicht peptisierbarer Zinnsäuren berichtet.

Leicht peptisierbare Zinnsäuren erhält man, wenn man elementares Zinn durch schwach salzsäurehaltige Salpetersäure oxydiert. Bei dieser Reaktion treten innerhalb gewisser Konzentrationsverhältnisse Stannoverbindungen auf, die bei Behandlung derselben Menge Zinn mit reiner Salpetersäure von derselben Konzentration und bei derselben Temperatur nicht nachgewiesen werden konnten. Diese Stannoverbindungen sind in ihrer Mutterlösung nur wenig beständig; sie oxydieren sich spontan, besonders rasch beim Erwärmen der Lösung, zu Zinnsäure. Die Zinnsäure scheidet sich aus der salzsäurehaltigen Salpetersäure nicht aus, sondern bleibt auch beim Erwärmen der Lösung kolloidal gelöst, sofern die Konzentration der Salpetersäure nicht zu groß ist. Beim Eindampfen trüben sich die Lösungen,

[1] Vgl. z. B.: Eduard Jordis, *Koll.-Ztschr.* **3** (1908), 153. — Jacques Duclaux, *Journ. chim. phys.* **5** (1907), 29. — A. Lottermoser, *Zeitschr. phys. Chem.* **60** (1907), 451. — Richard Zsigmondy, Kolloidchemie, Leipzig 1912, S. 76—84.

aber die Niederschläge gehen bei Behandlung mit Wasser leicht wieder in Lösung. Die bei vollständigem Eindampfen der Lösungen bis zur Trockene hinterbleibenden Rückstände zeichnen sich durch ihre leichte Peptisierbarkeit aus: Je größer die Menge der Salzsäure in der Mutterlösung war, um so schwächere Peptisierungsmittel reichen zur Peptisierung der Präparate aus. Die Untersuchung der aus den Präparaten erhaltenen Lösungen führte zu dem Ergebnis, daß die Primärteilchen der Präparate um so feinteiliger sind, je größer der Salzsäuregehalt ihrer Mutterlösung gewesen ist. Die analytische Untersuchung ergab, daß die Präparate außer Wasser und Ammoniak vor allen Dingen Salpetersäure und Salzsäure enthielten; ihr Salzsäuregehalt war um so größer, je mehr Salzsäure in der Mutterlösung vorhanden gewesen war, der Salpetersäuregehalt der Präparate nahm mit steigendem Salzsäuregehalt ab.

Im theoretischen Teile der Arbeit wird gezeigt, daß die Peptisierbarkeit der Präparate in erster Linie eine Funktion ihres Salzsäuregehaltes ist, und es werden die Gründe angeführt, welche dafür sprechen, daß die Salzsäure mit der Zinnsäure keine chemische Verbindung bildet, sondern von ihr durch Adsorption festgehalten wird. Zum Schluß wird auf die Parallelität im Verhalten der Schutzkolloide und der als „Schutzelektrolyt“ zu bezeichnenden Salzsäure hingewiesen.

Druckfehlerverzeichnis zu der Abhandlung: „Zur Isomerie der Zinnsäuren“, Z. anorg. Chem., Bd. 74, S. 207.

Auf Seite	u. Zeile:	statt:	soll es heißen:
207	9 der Inhaltsübersicht	„Zinnsäuren-Isomerie“	„Zinnsäure-Isomerie“
	10/11 von unten	„kristallisierten“	„kristallisierbaren“
209	20 von oben	„Zinnsäure“	„Zinnsäure-“
222	11 v. o.	„Art“	„(Art“
224	18 v. o.	—	„1.6 mol.“
229	19 v. o.	„Sulfat“	„Sulfatwert“
	20 v. o.	„und eine“	„und 7 eine“
234	13 v. o.	„einem“	„dem selben“
242	15 v. o.	„in Anbetracht bei seiner“	„in Anbetracht seiner“
245	20 v. o.	„0.8 mol.“	„0.4 mol.“
	29 v. o.	„HCl = 0.16 mol.;“	„HCl = 1.6 mol.;“
249	9 v. o.	„SnO_2“	„Millimole SnO_2“

Auf Seite	u. Zeile:	statt:	soll es heißen:
257	9. v. u.	„parall“	„parallel“
262	7 v. o.	„Verherrungs-“	„Verzerrungs-“
263	18 v. o.	„0.756“	„0.650“
	2 v. u. (Anmerkg.)	„anderen“	„anderem“
271	5 v. u.	„Normalreihen folge“	„Normalreihenfolge“
277	15 v. o.	„150 mm“	„$\rangle$150 mm“
	16 v. o.	„150 mm“	„$\rangle$150 mm“
279	25 v. o.	„/11/−/−/“	„/12/−/−/“
280	10 v. o.	„0.55 ccm“	„0.51 ccm“
	13 v. o.	„V = 200 ccm“	„V = 100 ccm“
	21 v. o.	„Flüssigkeis“	„Flüssigkeit“

Clausthal i. H., Chemisches Laboratorium der Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. September 1913.

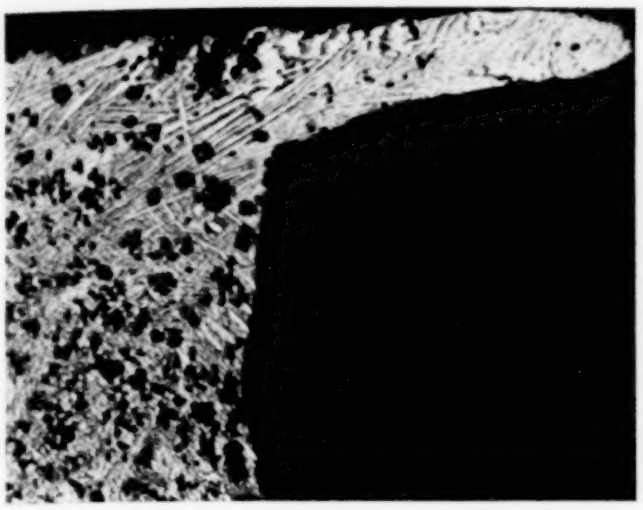


Fig. 1.
Vergrößerung: 50×.

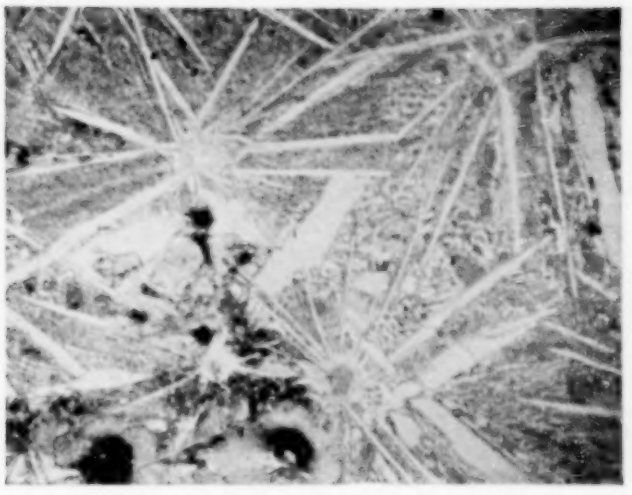


Fig. 2.
Vergrößerung: 135×.

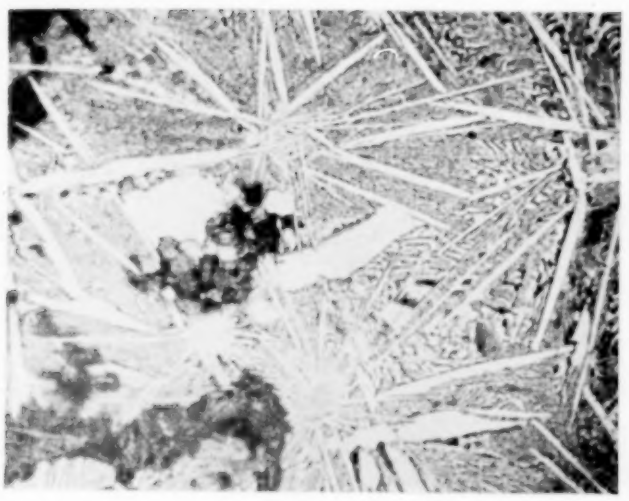


Fig. 3.
Vergrößerung: 135×.



Fig. 4.
Vergrößerung: 135.



Fig. 5.
Vergrößerung: 135×.

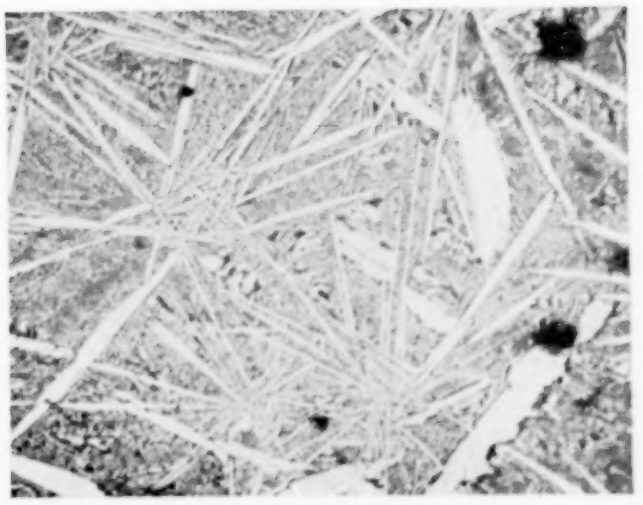


Fig. 6.
Vergrößerung: 135×.

H. Hanemann.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.

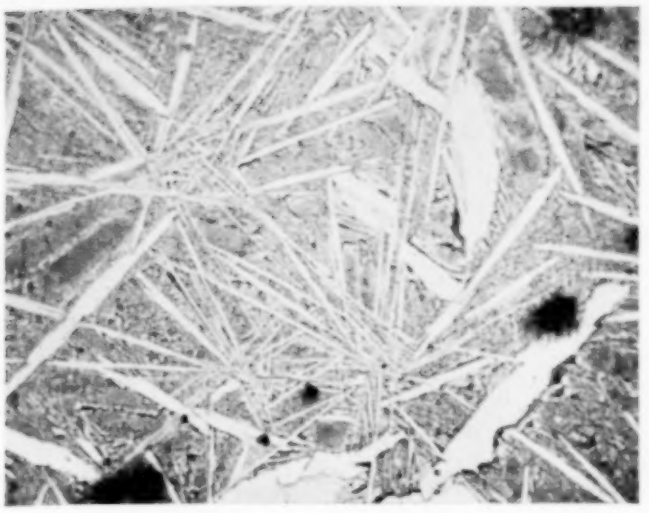


Fig. 7.
Vergrößerung: 135×.

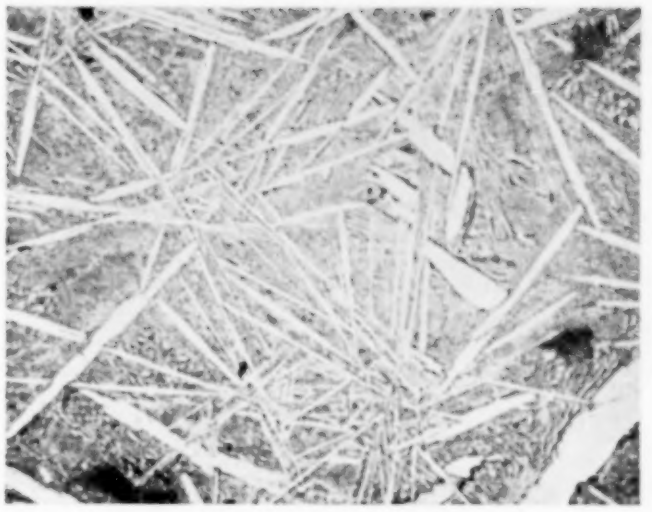


Fig. 8.
Vergrößerung: 135×.

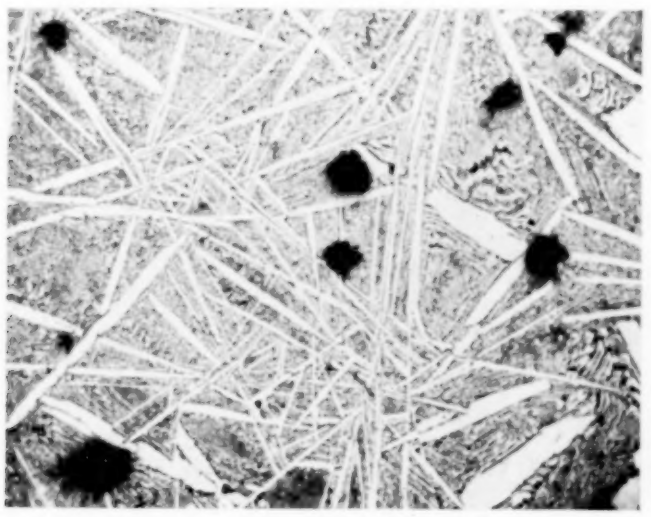


Fig. 9.
Vergrößerung: 135×.

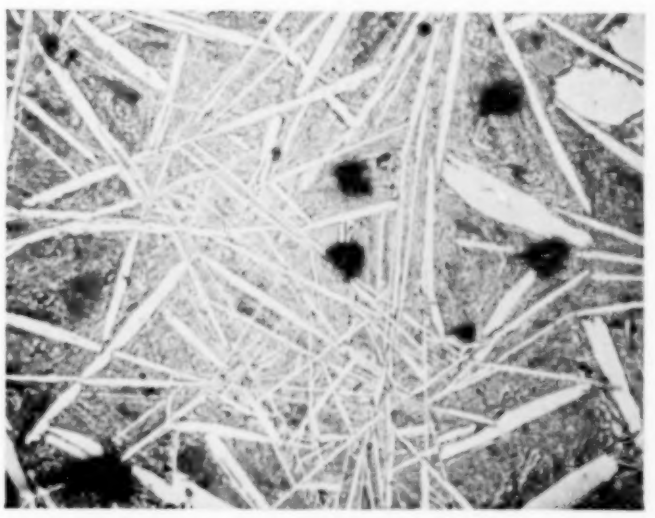


Fig. 10.
Vergrößerung: 135×.



Fig. 11.
Vergrößerung: 50×.



Fig. 12.
Vergrößerung: 250×.

H. Hanemann.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.

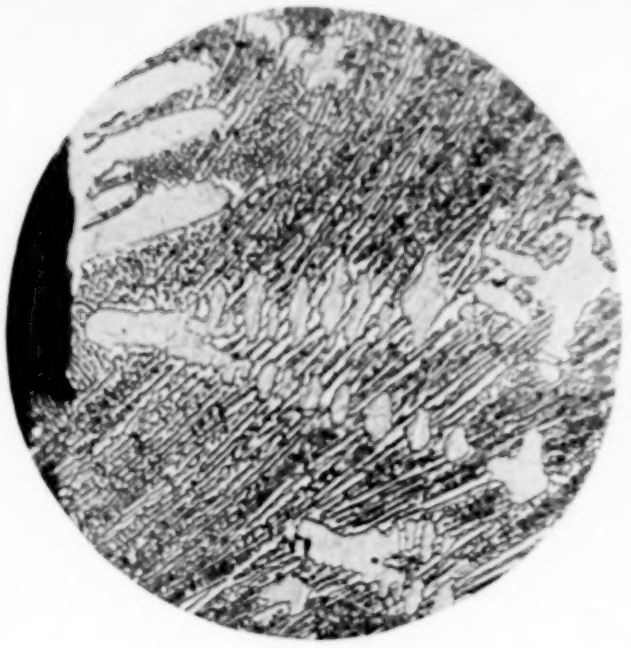


Fig. 13.
Vergrößerung: 1000×.

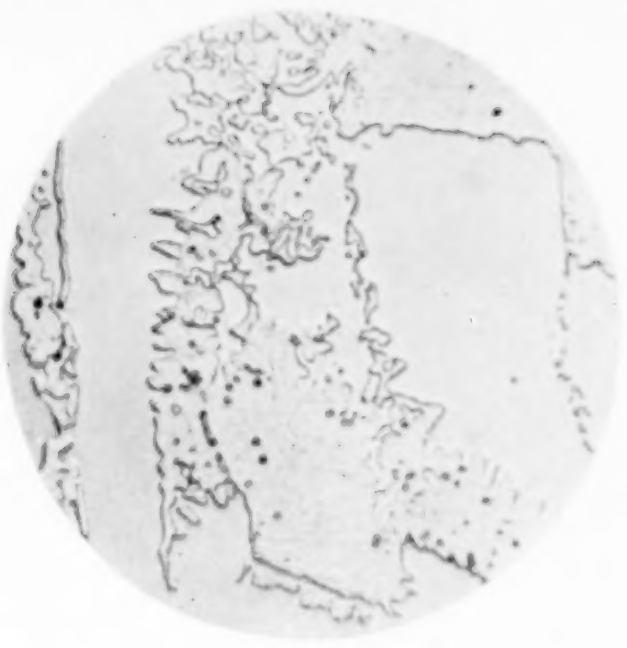


Fig. 14.
Vergrößerung: 1200×.



Fig. 15.
Vergrößerung: 1200×.



Fig. 16.
Vergrößerung: 1200×.



Fig. 17.
Vergrößerung: 1200×.



Fig. 18.
Vergrößerung: 850×.

H. Hanemann.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.



Fig. 19.
Vergrößerung: 500×.



Fig. 20.
Vergrößerung: 150×.

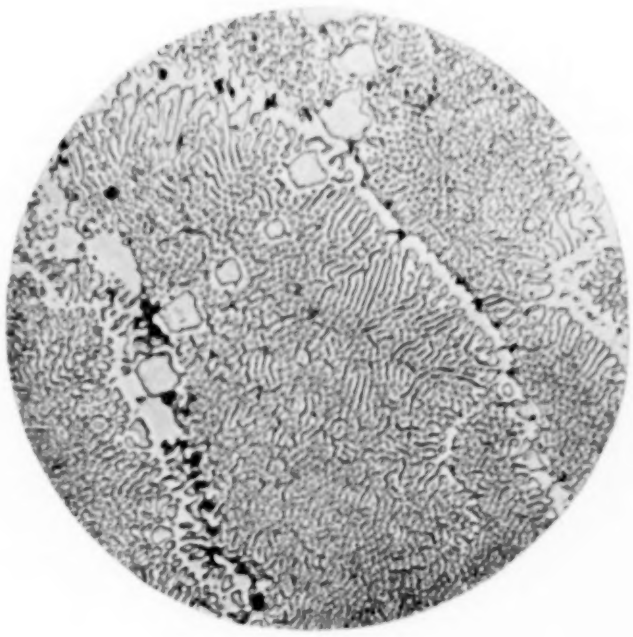


Fig. 21.
Vergrößerung: 1200×.



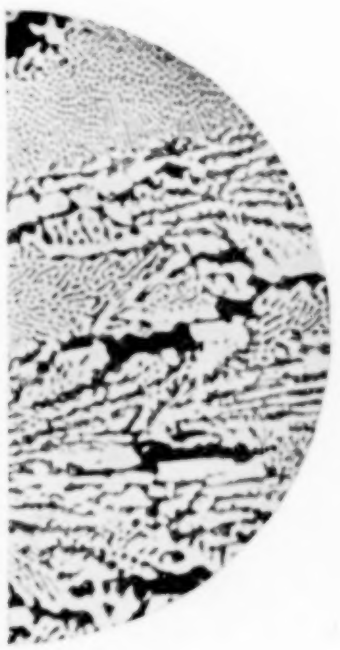


Fig. 23 und 22.
Vergrößerung: 1040× : 1000×.



Fig. 24 und 25.
Vergrößerung: 400× : 700×.



Fig. 26.
Vergrößerung: 67×.

H. Hanemann.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.

Untersuchungen über die Bildung von Persäuren aus organischen Säuren und Hydroperoxyd.

Von

J. D'Ans und W. Frey.

Mit 2 Figuren im Text.

Vor etwa einem Jahre haben wir über die uns gelungene direkte Darstellung einiger einfacher organischer Persäuren in reinem Zustande berichtet.[1] Nachdem qualitativ die Bildung von organischen Persäuren nach dem Schema $RCO.OH + H_2O_2 \rightleftarrows RCO.O_2H + H_2O$ gefunden[2] und die Wahrscheinlichkeit der Eignung dieser Umsetzung zur Darstellung der reinen Persäuren festgestellt war, haben wir zunächst systematische Versuche über die Geschwindigkeit der Persäurebildung und über die sich einstellenden Gleichgewichte ausgeführt. Diese physikalisch-chemischen Messungen hatten zunächst nur den Zweck, uns genau über den Reaktionsverlauf zu unterrichten, um daraus die besten Bedingungen für die Darstellung der Persäuren abzuleiten. Über diese Versuche möchten wir hier kurz berichten, da sie uns einen in mancher Beziehung interessanten Einblick in den Reaktionsmechanismus der Persäurebildung geben. Wir haben diese Untersuchungen für die Bildung der Peressigsäure eingehender durchgeführt, die Perameisensäure-, Perpropionsäure- und Perbuttersäurebildung verlaufen ganz analog, was durch einige Versuche dann noch bewiesen werden kann. Die Versuche wurden in der Art ausgeführt, daß die reinen Säuren in Rundkölbchen aus *R*-Glas (von 50—75 ccm Inhalt) mit eingeschliffenem Stopfen abgewogen und eventl. nach Hinzuwägen des Katalysators in eine auf die gewünschte Temperatur (meistens 14.6°) genau eingestellten Thermostaten gesetzt wurden. Das reine Hydroperoxyd wurde in einem Wägegläschen[3] abgewogen und, nachdem es die Badtemperatur angenommen hatte, rasch zur Säure geschüttet und die Zeit notiert.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **45** (1912), 1845—1853.

[2] W. Friederich, Diss., Darmstadt 1911, S. 18.

[3] Mit außen aufgeschliffenem Deckel und rundgeschmolzenem Rand.

Das Wägeglas wurde später zurückgewogen. Zur Erzielung guter Mischung wurde das Kölbchen eine Weile tüchtig umgeschwenkt. Nach 3—6 Minuten wurde die erste Probe genommen. Zur Analyse wurde die entnommene Probe von 1 ccm in eiskaltes Wasser fließen gelassen und auf 100 ccm aufgefüllt. Ein aliquoter Teil[1] dieser Lösung wurde zur Titration in ca. 200 ccm eiskalter Normal-Schwefelsäure gelöst, das H_2O_2 mit Permanganat, nach Zusatz von etwa 3 Tropfen konzentrierter Manganosulfatlösung, rasch titriert, dann wurde ein Überschuß 10%iger JK-Lösung zugesetzt und das von der Persäure momentan ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Säureperoxydbildung konnte nicht nachgewiesen werden. Eine Titration der Säure in unseren Gemischen, etwa mit Baryt, war nicht ausführbar, weil die Persäuren in schwach alkalischen Lösungen schon relativ rasch hydrolytisch gespalten werden und da die Indikatoren von den Persäuren angegriffen wurden. Wir haben uns also auf die Bestimmung von H_2O_2 und Persäure beschränkt. Die Konzentrationen von Säure und Wasser für die Berechnungen lassen sich leicht aus den eingewogenen Mengen und aus den Titrationen ableiten.

Die Titrationen ließen im allgemeinen an Schärfe nichts zu wünschen übrig. Nur bei der Perameisensäure war der Umschlag nicht scharf, was, wie wir zeigen werden, auf ihre große Hydrolysierungsgeschwindigkeit zurückzuführen ist. Im wesentlichen sind es nur zwei Umstände, welche unsere Titrationen in ihrer Genauigkeit beeinträchtigen können, erstens die Oxydation des Mangansulfats durch Persäuren zu höheren Manganoxyden während der Titration des H_2O_2 mit Permanganat, zweitens die Hydrolyse der Persäuren. Ersteres würde einen Verlust an aktiven Sauerstoff verursachen, letzteres würde einen zu hohen H_2O_2 und entsprechend zu kleinen Persäuregehalt vortäuschen. Über die Oxydation von Manganosalzlösungen durch Persäuren sind unterdessen eingehende Versuche ausgeführt worden,[2] die dargetan haben, daß eine nennenswerte sich übrigens autokatalytisch beschleunigende Oxydation bei diesen hohen Verdünnungen nur dann eintritt, wenn anwesende höhere Manganoxyde die Reaktion einleiten. Dies bestätigt unsere früheren Erfahrungen. Eine Oxydation des Manganosalzes beim Stehen war nur dann zu beobachten, wenn die mit $KMnO_4$ austitrierte Lösung einen kleinen $KMnO_4$-

---

[1] Wo nichts anderes vermerkt ist, waren es stets 20 ccm.

[2] *Zeitschr. angew. Chem.* **26** (1913), 152.

Überschuß enthielt. Bei raschem Arbeiten kommt der daraus entstehende Fehler nicht in Betracht. Auch die Geschwindigkeit der Hydrolyse ist bei der Peressigsäure, Perpropionsäure und Perbuttersäure in unseren Lösungen so klein, daß sie, wie die folgenden Zahlen es dartun werden, die Ergebnisse der Titrationen in keiner Weise beeinträchtigen können.

Haltbarkeit wässeriger Lösungen der Peressigsäure.

Lösung des Versuches	verbr. ccm 0.1-norm. $KMnO_4$	verbr. ccm 0.1-norm. $Na_2S_2O_3$	
IX_{10} (s. S. 151) je 10 ccm (H_2SO_4-Gehalt 0.012 %)	20.66	16.28	sofort
	20.66	16.26	$^3/_4$ Stunden gestanden bei 0°
	20.61	16.03	nach weiteren $20^1/_2$ Stdn. bei 0°
	20.85	15.96	n. weit. $1^1/_2$ Tagen b. Zimmertemp.
XI_7 je 20 ccm (H_2SO_4-Gehalt 0.013 %)	11.40	43.10	sofort
	11.78	42.50	$1^3/_4$ Tage bei ca. 4° gestanden
XI_8 wie oben	11.35	42.87	
	12.01	42.30	nach $26^1/_2$ Stdn. bei Zimmertemp.

Perpropionsäure.

Lösung des Versuches	verbr. ccm 0.1-norm. $KMnO_4$	verbr. ccm 0.1-norm. $Na_2S_2O_3$	
XV_9 (s. S. 159) je 20 ccm angew. (H_2SO_4-Gehalt 0.012 %)	11.07	24.69	sofort
	11.38	24.01	nach 3 Tagen bei ca. 0°

Perbuttersäure.

$XVII_4$ je 20 ccm angew. (H_2SO_4-Gehalt 0.01 %)	8.07	26.70	sofort
	8.23	26.09	nach 11 Stdn. bei Zimmertemp.

Bei den Versuchen ist stets der kleine H_2SO_4-Gehalt vermerkt, da bekanntlich Säuren die Hydrolysegeschwindigkeit der Persäuren katalytisch beschleunigen.[1]

Ganz anders verhält sich die Perameisensäure, deren große Hydrolisierungsgeschwindigkeit ein sehr rasches Titrieren verlangt, wobei aber stets noch eine gewisse Unschärfe des Endpunktes der Titration mit $KMnO_4$, besonders bei relativ großen Persäuremengen, nicht ganz zu umgehen ist.

Die folgenden Zahlen sollen nur ein Bild über die Haltbarkeit und die Geschwindigkeit der Hydrolyse der Perameisensäure in unseren Lösungen geben.

---

[1] Clover und Richmond, *Amer. Chem. Journ.* **29** (1903), 179—203; *Chem. Centralbl.* 1903 I, 959.

Lösung des Versuches	ccm 0.1-norm. $KMnO_4$	$Na_2S_2O_3$	
XIX_6 bei 0° (H_2SO_4-Gehalt 0.015%)	27.37 41.54	28.72 15.91	nach $9^1/_2$ Stdn. bei 0°
XX_6 (H_2SO_4-Gehalt 0.01%)	19.73 20.50	18.87 17.66	gleich darauf
$XVIII_{10}$ H_2SO_4 0%	12.77 21.65	11.98 0.1	nach 28 Stdn. bei Zimmertemp.
XXI_6	24.02 24.40	36.99 35.96	nach 20 Min. bei Zimmertemp.
$XXII_{10}$	23.40 56.15	35.66 0.86	nach ca. 14 Stdn. bei Zimmertemp.

20 ccm Lösung von XXI_{10} in 200 ccm n. H_2SO_4 von 0° mit $KMnO_4$ austitriert verbrauchten nach kurzem Stehen 5.6 ccm + 1.1 cm + 5.2 ccm $KMnO_4$ (nach 10 Min.). Nach 12 Stunden war aller aktiver Sauerstoff als H_2O_2 vorhanden. Dieser Versuch veranschaulicht die Beschleunigung der Hydrolyse der Perameisensäure durch die höhere H_2SO_4-Konzentration.

Eine Oxydation der Ameisensäure durch Permanganat, oder in induzierter Reaktion bei der Einwirkung von Permanganat auf H_2O_2 kommt bei den benutzten kleinen Konzentrationen und tiefen Temperaturen, wie wir uns durch einige Versuche überzeugten,[1] als Fehlerquelle bei unseren Titrationen so gut wie nicht in Frage.

Die Ergebnisse unserer Versuche geben wir nunmehr tabellarisch ohne weiteres wieder.

Essigsäure.

I. 14.6° 1 Mol. Essigs. + 1 Mol. H_2O_2;
angew. 5.3906 g Essigs. (99.3%) 3.1715 g H_2O_2 (97.2%)
0.08915 Mol. Essigs. 0.0906 Mol. H_2O_2 0.00702 Mol. H_2O

Nr.	Zeit in Min.	ccm 0.1-norm. $KMnO_4$	$Na_2S_2O_3$	% Pers. des O_a	Gewicht 1 ccm	ber. % O_a
						16.95
1	10	48.59	0.15	0.31		
2	780	46.41	2.99	6.05		
3	1080	44.52	3.77	7.79	1.148 g	16.82
4	1260	44.22	4.41	9.07		
5	1665	43.10	5.41	11.15		
6	2385	40.70[2]	6.52	13.81		

[1] Siehe W. Frey, Diss., Darmstadt.
[2] Nicht ganz 1 ccm zur Analyse entnommen.

II. 14.6°. 1 Mol. Essigs. + 1 Mol. H_2O_2 Katalysator H_3PO_4 1.03%;
angew. 10 5906 g Essigs. (99.3%) 5.5859 g H_2O_2 (97.2%) 0.1668 g H_3PO_4
0.1752 Mol. Essigs. 0.1596 Mol. H_2O_2 0.1279 Mol. H_2O

Nr.	Zeit in Min.	ccm 0.1-norm. $KMnO_4$	ccm 0.1-norm. $Na_2S_2O_3$	% Pers. des O_a	Gewicht 1 ccm	ber. % O_a	
						15.63	
1	5	45.79	0.20	0.43			
2	45	44.58	1.03	2.26	1.172	15.17	
3	180	41.91	3.28	7.26			
4	390	39.07	6.23	13.75			
5	1125	32.12	12.76	28.43			
6	1560	29.35	14.90	33.66			gast
7	1860	27.60	16.27	37.09			„
8	2605	24.72	19.04	43.51			„
9	3000	23.35	20.04	46.18			„
10	4020	20.08	22.06	57.35	1.163	14.48	„

III. 14.6°. 1 Mol. Essigs. + 1 Mol. H_2O_2. Katalysator HNO_3 0.998%;
angew. 10.5483 g Essigs. (99.3%) 6.3107 g H_2O_2 (97.2%) 0.1680 g HNO_3
0.1740 Mol. Essigs. 0.1803 Mol. H_2O_2 0.01389 Mol. H_2O

Nr.	Zeit in Min.	ccm 0.1-norm. $KMnO_4$	ccm 0.1-norm. $Na_2S_2O_3$	% Pers. des O_a	Gewicht 1 ccm	ber. % O_a
						16.95
1	5	49.01	2.08	4.07		
2	60	36.12	14.37	28.46	1.200	16.84
3	180	26.87	23.56	46.72	1.200	16.81
4	540	18.88	30.80	62.00		
5	1230	16.26	33.32	67.20	1.199	16.53
6	1410	16.09	33.51	67.56		
7	1620	15.92	33.60	67.85		
8	1980	15.66	33.24	67.97		
9	2895	15.75	33.49	68.01	1.200	16.41

Die katalytische Wirksamkeit der Flußsäure sei durch den folgenden kleinen Versuch illustriert. In eine neue, gut polierte Platinschale wurde ein Gemisch von Essigsäure und H_2O_2 gebracht und einige Tropfen konzentrierter Flußsäure zugesetzt. Die Titration einer kleinen Probe ergab:

	ccm 0.1-norm. $KMnO_4$	ccm 0.1-norm. NaS_2O_3	% Pers. des O_a
nach $3^1/_2$ Stunden	16.66	14.69	46.8
„ $18^1/_2$ „	15.29	23.71	60.8

Flußsäure katalysiert also viel besser wie Phosphorsäure.

IV. 14.6°. 1 Mol. Essigs. + 1 Mol. H_2O_2 Katalysator H_2SO_4 0.028 %;
angew. 18.1354 g Essigs. 10.3325 g H_2O_2 (98.16 %ig) 0.0080 g H_2SO_4
0.300 Mol. Essigs. 0.2982 Mol. Essigs. 0.0176 Mol. H_2O

Nr.	Zeit in Min.	ccm 0.1-norm. $KMnO_4$	ccm 0.1-norm. $Na_2S_2O_3$	% Pers. des O_a
1	5	62.93	1.45	2.26
2	15	61.33	3.10	4.81
3	34	58.61	4.00	6.39
4	118	54.88	8.61	13.58
5	291	49.65	12.15	19.66
6	550	45.42	15.81	25.82
7	1260	41.14	19.96	32.67
8	1986	35.44	21.25	37.48
9	3191	30.37	23.95	44.07

V. 14.6°. 1 Mol. Essigs. + 1 Mol. H_2O_2. Katalysator H_2SO_4 0.16 %;
angew. 16.2105 g Essigs. 9.5594 g H_2O_2 (98.16 %ig) 0.0405 g H_2SO_4
0.2681 Mol. Essigs. 0.2759 Mol. H_2O_2 0.0161 Mol. H_2O

Nr.	Zeit in Min.	ccm 0.1-norm. $KMnO_4$	ccm 0.1-norm. $Na_2S_2O_3$	% Pers. des O_a			
1	6	60.71	4.19	6.46			
2	12	58.94	6.02	9.27			
3	27	55.49	8.60	13.41			
4	62	49.98	12.78	20.36			
5	108	47.51	16.05	25.25			
6	245	41.96	21.94	34.34			
7	444	37.62	25.69	40.58			
8	643	34.76	28.55	45.10			
9	1357	31.27	31.84	50.45			
10	1992	26.18	34.94	57.17			
11	3254	22.97	37.30	61.79			

VI. 14.6°. 1 Mol. Essigs. + 1 Mol. H_2O_2. Katalysator H_2SO_4 0.601 %;
angew. 10.5173 g Essigs. (99.3 %) 6.1505 g H_2O_2 (97.2 %) 0.1002 g H_2SO_4
0.1740 Mol. Essigs. 0.1757 Mol. H_2O_2 0.01364 Mol. H_2O

Nr.	Zeit in Min.	ccm 0.1-norm. $KMnO_4$	ccm 0.1-norm. $Na_2S_2O_3$	% Pers. des O_a	Gewicht 1 ccm	ber. % O_a	
						16.77	
1	3	45.69	4.79	9.49			
2	120	28.46	20.20	41.51			
3	210	25.27	23.61	48.30			
4	300	23.12	25.60	52.55			
5	465	20.94	27.93	57.15			
6	1125	21.54	38.44	64.09			
7	1560	20.22	39.40	66.09			gast
8	1995	19.69	39.50	66.73			„
9	2475	19.41	39.96	67.31			
10	3150	7.12[1]	14.78	69.49			
11	4005	19.04	40.10	67.80	1.193	15.85	
12	5400	18.96	40.20	67.95			

[1] Kleine Probe titriert.

VII. 14.6°. 1 Mol. Essigs. + 1 Mol. H_2O_2. Katalysator H_2SO_4 0.967 %;
angew. 10.4811 g Essigs. (99.3 %) 6.1507 g H_2O_2 (97.2 %) 0.1608 g H_2SO_4
0.1734 Mol. Essigs. 0.1758 Mol. H_2O_2 0.0136 Mol. H_2O

Nr.	Zeit in Min.	ccm 0.1-norm. $KMnO_4$	ccm 0.1-norm. $Na_2S_2O_3$	% Pers. des O_a	Gewicht 1 ccm	ber. % O_a	
						16.76	
1	5	40.39	8.74	17.79			
2	30	32.21	16.67	34.10			
3	60	28.52	19.71	40.86	1.174	16.42	
4	90	26.48	21.99	45.37			
5	150	23.70	24.49	50.82			
6	225	21.70	26.85	55.30			
7	510	17.79	30.11	62.86	1.170	16.40	
8	1050	15.69	31.68	66.88			
9	1515	15.28	33.62	68.10			
10	2775	14.72	31.78	68.34			

VIII. 14.6°. 1 Mol. Essigs. + 1 Mol. H_2O_2. Katalysator H_2SO_4 3.12 %;
angew. 10.5369 g Essigs. (99.3 %) 6.1488 g H_2O_2 0.5203 g H_2SO_4
0.1742 Mol. Essigs. 0.1757 Mol. H_2O_2 0.0136 Mol. H_2O

						16.37	
1	5	35.89	14.75	29.13	1.199	16.88	
2	20	25.85	22.30	46.31			
3	40	22.19	25.23	53.21			
4	90	18.79	29.78	61.31	1.215	16.00	
5	210	15.69	31.94	67.06			
6	450	14.66	33.44	69.52			
7	1410	15.03?	32.46?	68.35 ?			
8	1860	14.37	33.00	69.66			gast
9	4410	13.86	32.13	69.86	1.127 ?	16.32 ?	
10	6015	13.77	31.91?	69.86			
			bei 0°				
11	660	13.61	32.69	70.61			

IX. 14.6°. 1 Mol. Essigs. + 2 Mol. H_2O_2. Katalysator H_2SO_4 1.031 %;
angew. 10.5440 g (99.3 %) 12.1300 g H_2O_2 (97.2 %) 0.2338 g H_2SO_4
0.1744 Mol. Essigs. 0.3466 Mol. H_2O_2 0.02295 Mol. H_2O

Nr.	Zeit in Min.	ccm 0.1-norm. $KMnO_4$	ccm 0.1-norm. $Na_2S_2O_3$	% Pers d. angew. S.	Gewicht 1 ccm	ber. % O_a	
						24.21	
1	5	33.40[1]	4.22	22.29	1.262	23.82	
2	45	27.01	10.81	56.80			
3	75	25.38	12.06	64.06			
4	135	23.82	13.53	71.98	1.248	23.94	
5	225	22.49	14.69	78.51			gast
6	450	21.18	15.57	84.18			,,
7	1215	20.57	15.93	86.74			,,
8	1635	20.52	15.93	86.84			,,
9	2655	20.52	15.98	87.01			,,
			bei 0°				
10	360	20.66	16.28				

[1] Stets 10 ccm titriert.

X. 14.6°. 1 Mol. Essigs. + ½ Mol. H_2O_2. Katalysator H_2SO_4 1.077%;
angew. 10.5235 g Essigs. (99.3%) 3.0764 g H_2O_2 (97.2%) 0.1465 g H_2SO_4
0.1741 Mol. Essigs. 0.08785 Mol. H_2O_2 0.008865 Mol. H_2O

Nr.	Zeit in Min.	ccm 0.1-norm. $KMnO_4$	ccm 0.1-norm. $Na_2S_2O_3$	% Pers. des O_a	Gewicht 1 ccm	ber. % O_a	
						10.24	
1	3	25.10	4.60	15.49			
2	15	16.29	12.76	43.92	1.154	10.24	
3	60	13.27	15.80	54.35			
4	120	10.18	18.27	64.22			
5	300	6.79	22.24	76.61			
6	2835	4.20	24.34	85.28			
7	4395	3.89	23.70	85.90	1.135	9.72	
8	5400	3.58[1]	23.15	86.61			

XI. 14.6°. 1 Mol. Essigsäureanhydrid + 2 Mol. H_2O_2. Katalysator H_2SO_4 1.13%.

Der Versuch wurde wie folgt ausgeführt:

10.8337 g Essigsäureanhydrid (92.30%ig) wurden mit 3.747 g H_2O_2 (97.2%ig) vereinigt. Nach 11 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur verbrauchten 0.0692 g 1.23 ccm 0.1-norm. $KMnO_4$ und 8.73 ccm 0.1-norm. $Na_2S_2O_3$. Die Mischung enthielt demnach 48% Persäure. Dann wurden 0.2053 g H_2SO_4 zugesetzt. Nach 1 Stunde verbrauchten 0.1335 g Substanz 0.45 ccm 0.1-norm. $KMnO_4$ und 18.93 ccm 0.1-norm. $Na_2S_2O_3$. Die Lösung enthielt nunmehr 53.9% Persäure. Nach weiterem 4½ stündigen Stehen im Thermostaten wurde das zweite Mol. H_2O_2 = 3.6386 g zugesetzt und der Versuch sofort begonnen. Unter Berücksichtigung der zu den zwei Titrationen verbrauchten Mengen wurden für den Hauptversuch angewandt:

10.68 g Essigsäureanhydrid (92.3%ig) 7.34 g H_2O_2 (97.2%ig) 0.205 g H_2SO_4
0.0966 Mol. Essigs. 0.0137 Mol. Essigs. 0.2097 Mol. H_2O_2 0.0117 Mol. H_2O

						18.42	
1	5	12.61	15.32[2]	54.85	1.181	18.57	
2	60	17.06	37.79	68.90			
3	120	14.79	39.69	72.85			
4	240	13.05	41.81	76.21			
5	540	11.55	42.60	78.67			
6	1185	11.35	43.10	79.15			
7	1680	11.40	43.10	79.08	1.204	18.10	gast schwach
8	2880	11.35	42.87	79.07			

XII. 14.6°. 1 Mol. Peressigs. + 1 Mol. H_2O. Katalysator H_2SO_4 1.146%;
angew. 6.0663 g Peressigs. 1.456 g H_2O 0.0862 g H_2SO_4
0.0798 Mol. Peressigs. 0.0808 Mol. H_2O

1	4	0.05[3]	60.50	99.09			
2	60	0.49	24.22	98.02			
3	210	1.20	23.04	95.05			
4	420	2.71	21.18	88.66			
5	1155	5.92	17.22	74.42			
6	1650	6.89	16.75	70.85			
7	2520	4.59[1]	10.39	69.37			

[1] Ungemessene Probe titriert. [2] 10 ccm titriert.
[3] 25 ccm titriert.

XIII. 0°. 1 Mol. Essigs. + 1 Mol. H_2O_2. Katalysator H_2SO_4 1.244%;
angew. 10.5357 g Essigs. (99.3%) 6.0971 g H_2O_2 (98.95%) 0.2068 g H_2SO_4
0.1743 Mol. Essigs. 0.1774 Mol. H_2O_2 0.00765 Mol. H_2O

Nr.	Zeit in Min.	ccm 0.1-norm. $KMnO_4$	ccm 0.1-norm. $Na_2S_2O_3$	% Pers. des O_a		ber. % O_a	
						16.86	
1	19	20.86	3.81[2]	15.44			
2	60	17.27	7.48[2]	30.22			
3	180	14.45	9.74[2]	40.26			
4	270	33.30	26.61[3]	44.42			
5	690	26.75	32.71	53.75			
6	1185	23.33	36.05	60.71			
7	1845	8.17	14.91[1]	94.60			
8	2610	19.70	39.53	66.74			
9	3075	18.91	39.70	67.74			
10	4125	18.57	40.20	68.40			
11	5610	18.18	41.33	69.45			
12	6900	18.09	41.90	69.84			
13	6630	17.96	41.43	69.76			

XIV. 24.6°. 1 Mol. Essigs. + 1 Mol. H_2O_2. Katalysator H_2SO_4 0.947%;
angew. 10.5024 g (99.3%) 6.1058 g H_2O_2 (98.95%) 0.1573 g H_2SO_4
0.1736 Mol. Essigs. 0.1776 Mol. H_2O_2 0.00764 Mol. H_2O

Nr.	Zeit in Min.	ccm $KMnO_4$	0.1-norm. $Na_2S_2O_3$	% Pers. des O_a	Gewicht 1 ccm	ber. % O_a	
						16.95	
1	5	19.23	5.72	22.93			
2	60	30.12	31.10[4]	50.80			gast
3	180	23.44	37.02	61.23			„
4	570	20.16	40.60	66.82			„
5	1050	19.58	40.23	67.26	1.199	16.07	„
6	1515	19.76	40.45	67.18			„
7	4020	19.20	39.20	67.12			„
		bei 0°					
8	2805	18.18	40.55	69.04			

Zur graphischen Darstellung des Reaktionsverlaufes haben wir in den beigegebenen Kurventafeln auf die Abszissen, die Zeiten auf die Ordinaten, die Prozente des gesamten „aktiven" (Peroxyd) Sauerstoffes, die als Persäure vorhanden sind, aufgetragen. Nur bei den Versuchen, bei welchen das verwendete Hydroperoxyd im Überschuß vorhanden war, ist die entsprechende Menge umgesetzter Säure in Prozent der angewandten Gesamtmenge eingetragen.

---

[1] Kleine Probe titriert.

[2] 10 ccm der auf 100 ccm aufgefüllten Lösung titriert.

[3] 25 ccm der auf 100 ccm aufgefüllten Lösung titriert (Versuch 4 u. ff.).

[4] Versuch 2 u. ff. je 25 ccm titriert.

Die Betrachtung der so erhaltenen Kurven ergibt ohne weiteres die folgenden Schlußfolgerungen:

1. Essigsäure und Hydroperoxyd reagieren mit merklicher Geschwindigkeit unter Bildung von Peressigsäure (Versuch 1).

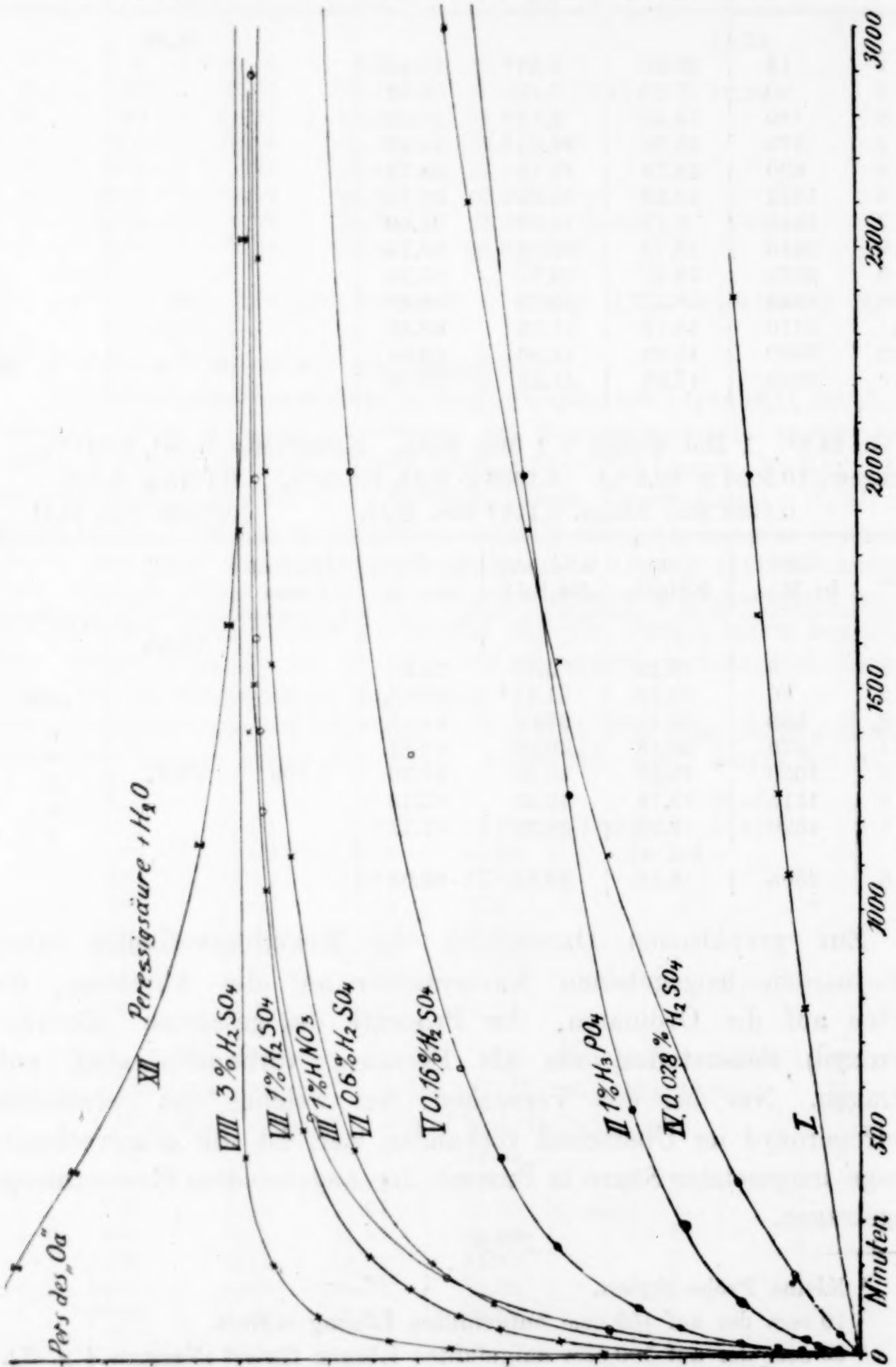


Fig. 1.

2. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch gewisse Katalysatoren (insbesondere Säuren) beschleunigt. (Qualitative Versuche[1] und die vorliegenden.)

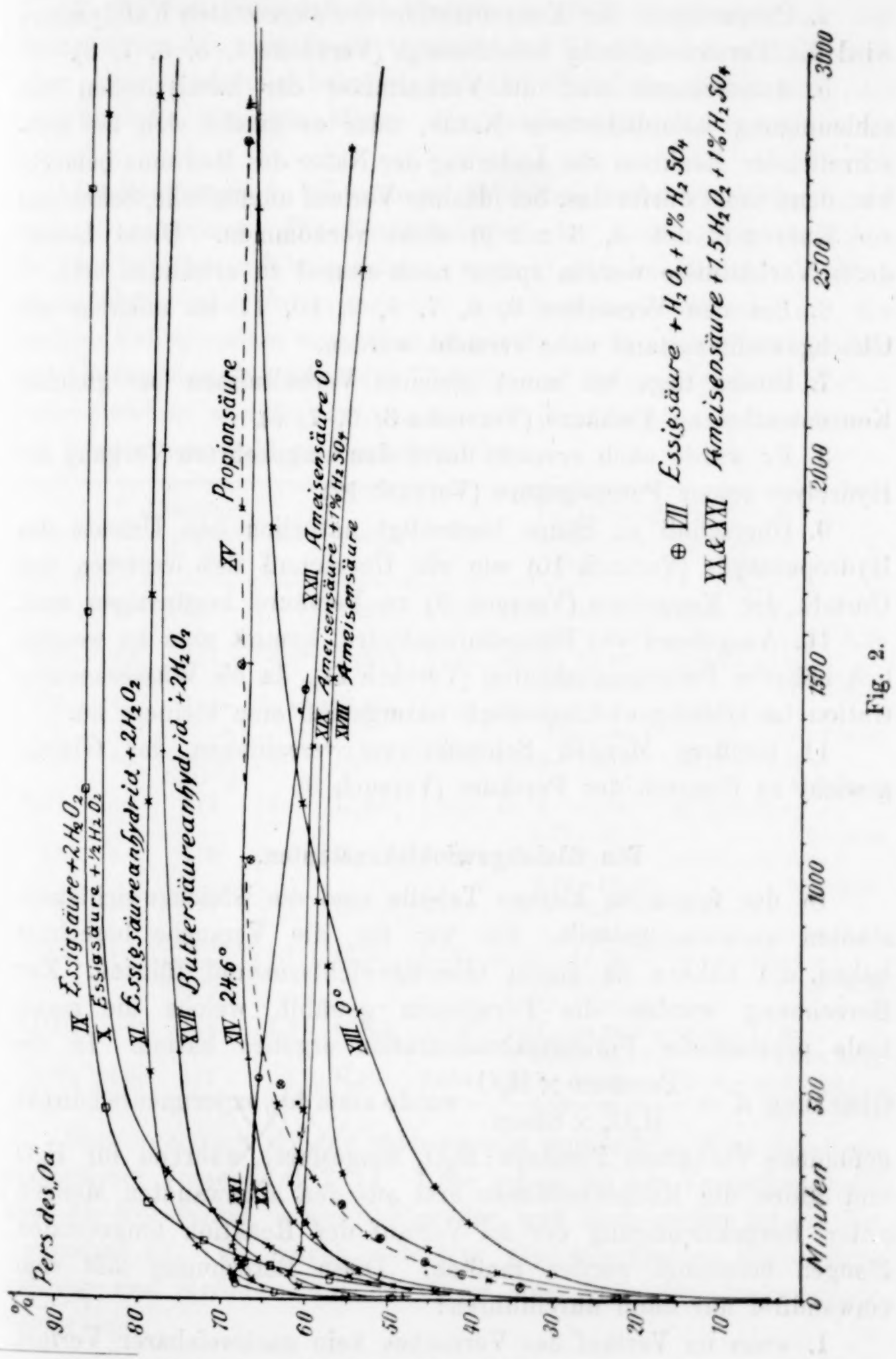


Fig. 2.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1912), 1847.

3. Die katalytische Beschleunigung ist bei äquivalenten Konzentrationen bei der Phosphorsäure (und Flußsäure) kleiner als bei der Schwefelsäure und Salpetersäure (Versuche 2, 3, 4).

4. Proportional der Konzentration des zugesetzten Katalysators wird die Persäurebildung beschleunigt (Versuche 4, 5, 6, 7, 8).

5. Anscheinend sind die Verhältnisse der katalytischen Beschleunigung komplizierterer Natur, oder es macht sich bei fortschreitender Reaktion die Änderung der Natur des Mediums bemerkbar, denn sonst dürfte das, bei idealem Verlauf unmögliche, Schneiden von Kurven (2 mit 4, 3 mit 6) nicht vorkommen. Diese besonderen Verhältnisse werden später noch einmal zu erwähnen sein.

6. Bei den Versuchen 3, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ist offenbar ein Gleichgewichtszustand nahe erreicht worden.

7. Dieser liegt bei sonst gleichen Verhältnissen bei gleicher Konzentration an Persäure (Versuche 3, 6, 7, 8).

8. Er wurde auch erreicht durch den umgekehrten Vorgang der Hydrolyse reiner Peressigsäure (Versuch 12).

9. Überschuß an Säure begünstigt natürlich den Umsatz des Hydroperoxyds (Versuch 10) wie ein Überschuß des letzteren den Umsatz der Essigsäure (Versuch 9) zu Persäure begünstigen muß.

10. Ausgehend von Essigsäureanhydrid kommt man zu wesentlich höheren Persäureausbeuten (Versuch 11), da die Wasserkonzentration im Gleichgewichtsgemisch naturgemäß eine kleinere ist.

11. Größere Mengen Schwefelsäure verschieben das Gleichgewicht zu Gunsten der Persäure (Versuch 3).

Die Gleichgewichtskonstanten.

In der folgenden kleinen Tabelle sind die Gleichgewichtskonstanten zusammengestellt, die wir für die Versuche berechnet haben, die nahezu zu einem Gleichgewichtszustand führten. Zur Berechnung wurden die Titrationen gewählt, welche die maximale prozentische Persäurekonzentration ergeben hatten. In die Gleichung $K = \frac{\text{Persäure} \times H_2O}{H_2O_2 \times \text{Säure}}$ wurde stets das experimentell direkt gefundene Verhältnis Persäure : H_2O_2 eingesetzt, während für H_2O und Säure die Konzentrationen erst aus den angewandten Mengen unter Berücksichtigung der im Verlauf der Reaktion umgesetzten Mengen berechnet werden mußten. Diese Berechnung läßt sich einwandfrei nur dann durchführen:

1. wenn im Verlauf des Versuches kein nachweisbarer Verlust

an aktivem Sauerstoff eintritt (die H_2O und Säurekonzentration lassen sich dann aus dem gefundenen Gesamt-„O_a“ berechnen unter Zugrundelegung des Verhältnisses der angewandten Mengen).

2. für den Fall, daß ein Verlust an „O_a“ eingetreten ist, nur dann, wenn das spezifische Gewicht der Lösung sich nicht ändert oder diese Änderung bekannt ist (die Grundlage bildet dann die ursprüngliche absolute Menge der reagierenden Komponenten in 1 ccm).

Da Bedingung 1. bei unseren Versuchen nicht erfüllt ist, wurde nach 2. gerechnet. Die Bestimmungen der spezifischen Gewichte (in den Tabellen mit angegeben) ergaben, daß im Verlauf der Persäurebildung eine Änderung des spezifischen Gewichtes, die die übrigen Fehlerquellen wesentlich übertrifft, nicht erkennbar ist. Bei einer Diskussion der folgenden Tabelle sind stets die relativ großen Versuchsfehler und die etwas unsicheren Grundlagen zur Berechnung der Konstanten wohl zu berücksichtigen.

Vers.	T. in °	Ursprüngl. Molverhlt. S.: H_2O_2	Katalysator	Pers. / H_2O_2	Im Gleichgewicht berechnete Äquivalente H_2O	Säure	K
III_9	14.6	1:1	1% HNO_3	2.126	51.09 − 15.75 + 3.96 = 39.30	49.31 − 33.49 = 15.82	**5.28**
VI_{12}	14.6	1:1	0.6% H_2SO_4	2.121	62.53 − 18.96 + 4.85 = 48.42	61.92 − 40.20 = 21.72	**4.73**
VII_{10}	14.6	1:1	1% H_2SO_4	2.159	49.02 − 14.72 + 3.80 = 38.1	48.35 − 31.78 = 16.57	**4.96**
XI_7	14.6	[Peressigs.: H_2O 1:1]	1.1% H_2SO_4	2.264	25.02 − 7.25 = 17.7	24.71 − 16.39 = 8.32	**4.83**
$VIII_9$	14.6	1:1	3.1% H_2SO_4	2.320	45.99 − 13.86 + 3.57 = 35.70	45.63 − 32.13 = 13.50	**6.10**
IX_9	14.6	1:2	1% H_2SO_4	0.779	36.50 − 20.52 + 2.42 = 18.40	18.37 − 15.98 = 2.39	**6.0**
X_8	14.6	2:1	1% H_2SO_4	6.470	29.70 − 3.69 + 3.0 = 29.01	58.86 − 23.90 = 34.96	**5.37**
XI_6	14.6	[Essigsäureanhydrid: H_2O_2 = 1:2]	1.1% H_2SO_4	3.797	55.86 − 11.35 − 27.57 + 4.92 = 21.86	55.14 − 43.10 = 12.04	**6.90**
$XIII_{12}$	**0**	1:1	1.2% H_2SO_4	2.316	61.67 − 18.09 + 2.59 = 46.17	60.58 − 41.90 = 18.68	**5.72**
XIV_5	**24.6**	1:1	1% H_2SO_4	2.054	62.17 − 19.58 + 2.57 = 45.16	60.78 − 40.23 = 20.55	**4.51**

Hervorgehoben sei der nahe gleiche numerische Wert der Konstanten der Versuche 6, 7, 11. Aber schon bei den Versuchen 9, 10 sind die Konstanten wesentlich größer, und noch größer ist die des Versuches 11. Es macht sich hier die verschiedene Zusammensetzung des Mediums auf den Wert der Gleichgewichtskonstante bemerkbar.

Die etwas höhere Konstante des Versuches 8 ist auf die höhere Konzentration des Katalysators zurückzuführen, die nicht ohne Einfluß auf die relativen Werte der Dampfdrucke der vier Komponenten des Systems sein dürfte.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten.

Diese Nichtübereinstimmung der Gleichgewichtskonstanten läßt von vornherein vermuten, daß auch die Geschwindigkeitskonstanten im Verlaufe der Persäurebildung sich ändern werden. Erwähnt wurde bereits das Schneiden von zwei Kurvenpaaren, weiter ergibt der Vergleich der Verhältnisse der Zeiten für gleiche Umsätze bei direkt vergleichbaren Versuchen, daß die relativen Geschwindigkeiten der Persäurebildung im Verlaufe der Reaktion nicht konstant bleiben, so fällt z. B. das Verhältnis der Zeiten gleichen Umsatzes

bei	den	Versuch	IV	und	V	von	etwa	14—5	
„	„	„	VI	„	VII	„	„	2—1.85	
„	„	„	VII	„	VIII	„	„	6—4	steigt dagegen
	bei	„	V	„	VI	„	„	3—4.5.	

Auch die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten auf Grund der Gleichung für eine umkehrbare bimolekulare Reaktion, unter Zugrundelegung der berechneten Gleichgewichtskonstanten, ergibt stets einen starken Gang für die „Konstanten", und zwar fällt die Geschwindigkeit recht stark mit fortschreitender Persäurebildung, z. B. berechnet sich die Geschwindigkeitskonstante der Persäurebildung aus den Versuchen

III_1 und III_2 zu $K = 41.0 \cdot 10^{-6}$ VI_1 und VI_2 zu $K = 13.8 \cdot 10^{-6}$
III_4 „ III_5 „ $K = 3.9 \cdot 10^{-6}$ VI_4 „ VI_5 „ $K = 6.5 \cdot 10^{-6}$
VII_1 und VII_2 zu $K = 53.5 \cdot 10^{-6}$
VII_5 „ VII_6 „ $K = 25.5 \cdot 10^{-6}$

(Die Konstanten sind berechnet für Mol. im Liter.)

Wir haben vorläufig noch nicht versucht zu errechnen, ob diese fortschreitende Verzögerung der Persäurebildung eine einfache Gesetzmäßigkeit erkennen läßt. Bei der Hydrolyse der Peressigsäure ist auffallend der anfängliche langsame Verlauf der Reaktion.

Der Einfluß der Temperatur.

macht sich einerseits in der Geschwindigkeit bemerkbar indem die Persäurebildung bei 0° etwa 3.3—3.7 mal langsamer verläuft als bei 14.6° und bei 14.6° etwa 2.7—2.3 mal langsamer als bei 24.6°

(die Zahlen an erster Stelle gelten für einen Umsatz von 40% des O_a, die an zweiter Stelle für einen Umsatz von 55% des O_a). Daraus berechnet sich ein mittlerer Temperaturkoeffizient für die Geschwindigkeit der Persäurebildung von rund 2.4 für 10° Temperaturdifferenz.

Das Gleichgewicht wird durch steigende Temperatur zu ungunsten der Persäurebildung verschoben (Versuch 13, 7, 14). Die Persäurebildung ist demnach ein exothermer Prozeß. Die Bildungswärme der Peressigsäure aus Essigsäure und Hydroperoxyd berechnet sich aus den Gleichgewichtskonstanten für

0° und 14.6° zu 1.5 Cal. pro Mol.
14.6° „ 24.6° zu 1.6 „ „ „

Einige weitere qualitative Versuche bestätigten die Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten der Persäure beim Abkühlen (Versuch VIII, IX, XIV).

Propionsäure.

Ganz analog wie bei der Essigsäure wurden die folgenden zwei Versuche über die Bildung der Perpropionsäure ausgeführt.

XV. 14.6°. 1 Mol. Propions. + 1 Mol. H_2O_2. Katalysator H_2SO_4 1.131%;
angew. 9.9402 g „ (99.0%ig) 4.6037 g H_2O_2 (97.2%ig) 0.1645 g H_2SO_4
0.1329 Mol. „ 0.1315 Mol. H_2O_2 0.01267 Mol. H_2O

Nr.	Zeit in Min.	ccm 0.1-norm $KMnO_4$	ccm 0.1-norm $Na_2S_2O_3$	% Pers. des O_a	Gewicht 1 ccm	ber. % O_a
						14.25
1	6	32.73	6.47	16.51	1.060?	14.79
2	45	24.15	14.66	37.77		
3	150	18.45	20.22	52.29		
4	285	15.75	22.52	58.85	1.085	14.10
5	465	14.12	24.34	63.29		
6	735	13.02	25.58	66.26		
7	1290	12.39	26.18	67.88		
8	1890	12.36	26.66	68.32		
Abkühlen auf 4° verschiebt das Gleichgewicht zugunsten der Persäure.						
9	etwa 40 Std.	11.07	24.69	69.32		

XVI. Zimmertemperatur.

1 Mol. Propionsäureanhydrid 2.02 Mol. H_2O_2 17.6% H_2SO_4; nach 12 Stunden eine kleine Probe titriert. 6.75 ccm 0.1-norm. $KMnO_4$ 46.11 ccm 0.1-norm. $Na_2S_2O_3$ entspricht einem Umsatz von 87.2% des „O_a“.

Wie aus der graphischen Darstellung des Verlaufes der Persäurebildung hervorgeht, ist die Geschwindigkeit der Bildung von Perpropionsäure fast dieselbe wie die der Peressigsäure.

Die Gleichgewichtskonstante berechnet sich zu **5.14**, ist also etwas höher als die für den analogen Versuch (7) bei der Peressigsäure.

Vers.	T. in °	Ursprgl. Verhält. S.:H_2O_2	Katalysator	Pers. H_2O_2	Im Gleichgewicht berechnete Äquivalente H_2O	Säure	K
XV_8	14.6	1 : 1	1.1 % H_2SO_4	2.157	39.02 − 12.17 + 3.69 = 30.54	39.43 − 26.66 = 12.77	5.14

Buttersäure.

Buttersäure ist mit H_2O_2 nicht genügend mischbar, um einen Versuch analog denen bei Essigsäure und Propionsäure ausführen zu können. Dagegen löst sich H_2O_2 glatt auf in einem äquimolekularen Gemisch von Perbuttersäure und Buttersäure, wie man es durch die Einwirkung von H_2O_2 auf Buttersäureanhydrid erhält.

XVII. 14.6°. 1 Mol. Butters.anhydrid + 2 Mol. H_2O_2. Katalysator H_2SO_4 1.354 %;
angew. 4.9477 g „ 2.22 g H_2O_2 (97.2 %ig) 0.097 g H_2SO_4
0.0313 Mol. „ 0.06335 Mol. H_2O_2 0.00345 Mol. H_2O

Nr.	Zeit in Min.	ccm 0.1-norm. $KMnO_4$	ccm 0.1-norm. $Na_2S_2O_3$	% Pers. des O_a	Gewicht 1 ccm	ber. % O_a	
1	5	18.28	17.22	48.51			
2	90	12.21	23.22	65.59			gast
3	210	10.07	25.26	71.50			„
4	585	8.07	26.20	74.71			„
5	1305	7.61	26.85	77.92			„
6	2025	5.71[1]	19.98	77.77			„
7	2880	11.41[1]	38.89	77.23			„

Das Buttersäureanhydrid wurde zunächst mit 1.1 g H_2O_2 versetzt, dann die H_2SO_4 zugesetzt. Nach vollständigem Umsatz des Anhydrids mit dem H_2O_2 wurden noch 1.1185 g H_2O_2 zugesetzt und der Versuch begonnen. Das Buttersäureanhydrid enthielt leider etwas Butyrylchlorid.

Vers.	T. in °	Ursprgl. Gemisch	Katalysator	Pers. H_2O_2	Im Gleichgewicht berechnete Äquivalente H_2O	Säure	K
$XVII_5$	14.6	Butters.anhydrid : H_2O_2 = 1 : 2	1.3 % H_2SO_4	3.525	35.50 − 17.53 − 7.61 + 1.87 = 12.23	35.06 − 26.85 = 8.21	5.26

Ameisensäure.

Ziemlich abweichend in ihrem Verhalten bei der Persäurebildung erwies sich die Ameisensäure, die schon ohne Katalysator mit

[1] Ungemessene Proben titriert.

relativ großer Geschwindigkeit Persäure zu bilden vermag, wie dies unser erster Versuch zeigt.

XVIII. 14.6°. 1 Mol. Ameisens. 1 Mol. H_2O_2;
angew. 12.1967 g „ (99.15%ig) 9.183 g H_2O_2 (97.2%ig)
0.2630 Mol. „ 0.2623 Mol. H_2O_2 0.02001 Mol. H_2O_2

Nr.	Zeit in Min.	ccm 0.1-norm. $KMnO_4$	ccm 0.1-norm. $Na_2S_2O_3$	% Pers. des O_a	Gewicht 1 ccm	ber. % O_a	
						19.65	
1	4	61.20	4.89	72.51	1.335	19.80	
2	60	20.31	11.80[1]	36.75			gast
3	120	17.35	14.35	44.95			„
4	180	15.45	16.12	51.06			„
5	300	14.02	17.46	55.46			„
6	795	12.99	17.48	57.37	1.267	19.23	„
7	1485	12.68	16.97	57.23			„
8	2475	12.75	15.24	54.45			„
9	2910	12.90	13.87	51.81			„
10	4110	12.77	11.98	48.40			„

XIX. 14.6°. 1 Mol. Ameisens. 1 Mol. H_2O_2. Katalysator H_2SO_4 1.146%;
angew. 12.1882 g „ (99.15%ig) 9.1380 g H_2O_2 (97.2%ig) 0.2445 g H_2SO_4
0.2628 Mol. „ 0.2612 Mol. H_2O_2 0.01995 Mol. H_2O

						19.39	
1	6	18.57	11.82[2]	38.89	1.241	19.58	
2	30	12.01	18.41[2]	60.52			gast
3	60	11.64	18.73[2]	61.67			„
4	90	23.36	36.15	60.75	1.305	18.24	„
5	120	23.36	35.70	60.45			„
6	975	23.40	33.65	58.98			„

XX. 14.6°. 1 Mol. Ameisens. 1.5 Mol. H_2O_2. Katalysator H_2SO_4 1.004%;
angew. 12.2499 g „ (99.15%ig) 13.8437 g H_2O_2 (97.2%ig) 0.2620 g H_2SO_4
0.264 Mol. „ 0.3956 Mol. H_2O_2 0.0273 Mol. H_2O

Nr.	Zeit in Min.	ccm 0.1-norm $KMnO_4$	ccm 0.1-norm $Na_2S_2O_3$	% Pers. d. angew. S.			
1	4	26.38	13.09[3]	49.7			
2	15	21.63	16.71	63.4			
3	30	20.57	17.99	68.3			gast
4	45	20.77	18.03	68.4			„
5	75	19.90	17.85	67.7			„
6	105	19.73	18.87?	—			„
7	525	20.86	17.36	65.9			„
8	1455	21.98	15.85	60.2			„

[1] Titration 2—10 nur 10 ccm angewandt.
[2] 10 ccm titriert.
[3] Jeweils nur 10 ccm titriert.

XXI. 14.6°. 1 Mol. Ameisens. 1.5 Mol. H_2O_2. Katalysator H_2SO_4 1.012%;
angew. 6.1499 g „ (19.15%ig) 6.9767 g H_2O_2 0.1328 g H_2SO_4
0.1325 Mol. „ 0.9993 Mol. H_4O_2 0.0137 Mol. H_2O

Nr.	Zeit in Min.	ccm 0.1-norm. $KMnO_4$	ccm 0.1-norm. $Na_2S_2O_3$	% Pers. d. angew. S.			
1	5	27.06	12.98[2]	48.8			
2	30	21.39	17.77	66.8			gast
3	45	20.76	17.62	66.2			„
4	75	21.87?	17.84	67.0			„
5	90	20.52	18.01	67.7			„
6	120	20.66	18.32	68.8			„
7	165	20.87	18.07	67.9			„
8	195	10.42[1]	9.69	—			„
9	225	9.70[1]	8.56	—			„
10	1110	18.29[1]	15.42	—			„
11	3900	20.93	14.70	55.2			„
12	5445	45.24[1]	26.10	—			„

XXII. 0°. 1 Mol. Ameisens. 1 Mol. H_2O_2. Katalysator H_2SO_4 1.03%;
angew. 12.1838 g „ (99.15%ig) 9.0539 g H_2O_2 (98.45%ig) 0.2190 g H_2SO_4
0.2627 Mol. „ 0.2620 Mol. H_2O_2 0.0135 Mol. H_2O

Nr.	Zeit in Min.	ccm 0.1-norm. $KMnO_4$	ccm 0.1-norm. $Na_2S_2O_3$	% Pers. des O_a			
1	5	47.07	16.68	26.16			
2	30	31.91	30.88	49.18			
3	60	28.23	34.33	54.87			
4	150	25.36	36.40	58.94			
5	180	23.71	37.45	59.84			
6	210	24.02	36.99	60.63			
7	270	23.20	37.50	61.78			
8	330	23.97	36 91	60.63			
9	390	23.58	36.63	60.84			
10	450	23.40	35.66	60.38			
11	1320	23.70	32.38	58.79			
12	2760	22.18	28.19	55.97			
13	5760	22.88	29.13	56.01			

XXIII. 0°. 1 Mol. Ameisens. ½ Mol. H_2O. Katalysator H_2SO_4 5.26%;
angew. 9.2 g Ameisens. (99.15%ig) 4.1 g H_2O_2 (97.0%ig) 0.70 g H_2SO_4
0.2 Mol. „ 0.117 Mol. H_2O_2 0.0068 Mol. H_2O

1	75	10.45	37.85[4]	78.37			
2	855	12.30[3]	31.37	71.83			
3	1410	11.37	34.24[4]	75.07			

Was zunächst bei der Betrachtung der Kurven auffällt, ist die große Geschwindigkeit der Perameisensäurebildung. Ferner, nach Erreichen eines Maximums, der anfangs rasche aber kleine Abfall

[1] Ungemessene Proben titriert.
[2] Jeweils nur 10 ccm titriert.
[3] Titration sehr unscharf.
[4] Bei 1 und 3 je 25 ccm titriert.

der Persäurekonzentration, demsich dann ein weiterer langsamer Abfall anschließt. Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß nur die Konzentration der Persäure abnimmt, während die des Hydroperoxyds scheinbar fast konstant bleibt. Dies Verhalten ist zurückzuführen auf den Zerfall von Perameisensäure in CO_2 und H_2O oder in hochprozentigen Lösungen von $HCO.O_2H$ besonders rasch erfolgt, in verdünnteren langsamer. Die eigentümliche Form der Kurven für die Perameisensäurebildung beim Maximum ist demnach zurückzuführen auf die Konkurrenz zweier ganz verschiedener Reaktionen.

Einwandfreie Gleichgewichtskonstanten lassen sich für die Perameisensäurebildung nicht berechnen. Nimmt man an, daß im Maximum nahe der Gleichgewichtszustand erreicht ist, was sehr wohl berechtigt sein dürfte, so erhält man die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlen:

Vers.	T. in °	Ursprgl. Verhältn. S.: H_2O_2	Katalysator	Pers. / H_2O_2	Im Maximum berechnete Äquivalente H_2O	Äquivalente Säure	K
$XVIII_6$	14.6	1 : 1	—	1.346	33.04 − 12.99 + 2.52 = 22.57	33.14 − 17.48 = 15.66	**1.94**
XIX_3	14.6	1 : 1	1.1 % H_2SO_4	1.609	30.39 − 11.64 + 2.28 = 21.03	30.55 − 18.73 = 11.82	**2.86**
XX_4	14.6	1 : 1.5	1 % H_2SO_4	0.8685	39.47 − 20.77 + 2.73 = 21.43	26.35 − 18.03 = 8.32	**2.24**
XXI_6	14.6	1 : 1.5	1 % H_2SO_4	0.8867	40.04 − 20.66 + 2.75 = 22.13	26.63 − 18.32 = 8.31	**2.35**
$XXII_7$	0	1 : 1	1 % H_2SO_4	1.615	63.75 − 23.20 + 3.15 = 43.70	63.91 − 37.50 = 26.41	**2.66**
$XXIII_1$	0	2 : 1	5.3 % H_2SO_4	3.622	48.30 − 10.45 + 2.85 = 40.70	82.56 − 37.85 = 44.71	**3.30**

Zu klein ist sicher die Konstante des Versuches 18, bei dem, wegen der kleinen Geschwindigkeit, schon vor Erreichen des Maximums ein etwas größerer Verlust an Perameisensäure eingetreten ist. Aber auch beim Versuch 22 für 0° dürfte im Verhältnis zu den Versuchen bei 14.6° eine etwas zu kleine Zahl gefunden worden sein. Leider sind wir daher nicht in der Lage irgend etwas Bestimmtes über den Temperaturkoeffizienten der Konstanten des Perameisensäuregleichgewichtes zu sagen. Die Ameisensäure nimmt auch bei diesen Versuchen in der Reihe der homologen aliphatischen Säure eine gesonderte Stellung ein, die sich einmal in der viel kleineren Gleichgewichtskonstante, zweitens in der viel größeren Geschwindigkeit der Persäurebildung äußert.

In mancher Beziehung erinnern die bei der Bildung der aliphatischen Persäuren gefundenen Verhältnisse an die Esterbildung. Ein Vergleich der bei der Esterbildung aufgedeckten Gesetzmäßigkeiten mit den bei der Persäurebildung gefundenen, ist auf Grund unserer Ausführungen ohne weiteres durchführbar, so daß wir diesen hier zu besprechen für entbehrlich halten.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Bildung der Perameisensäure, Peressigsäure, Perpropionsäure und Perbuttersäure aus den entsprechenden Säuren und H_2O_2 ohne und mit Katalysatoren verfolgt und die sich einstellenden Gleichgewichte bestimmt.

2. Der Prozeß der Persäurebildung ist exotherm.

3. Die Geschwindigkeitskonstanten der Persäurebildung fallen mit fortschreitender Reaktion.

4. Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure verhalten sich ganz analog, etwas abweichend verhält sich die Ameisensäure.

5. Gestört wird die Bildung der Perameisensäure durch ihren Zerfall in CO_2 und H_2O.

Darmstadt, Chemisches Institut der technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. September 1913.

Über die Bestimmung des Chroms als Chromoxyd.

Von

G. Rothaug.

Mit 1 Figur im Text.

Bereits im Jahre 1865 veröffentlichte A. Souchay[1] eine Arbeit „Über die Bestimmung des Chroms durch Fällung als Oxydhydrat und Wägen als Oxyd," in der er darauf hinwies, daß bei dieser Bestimmung stets zu hohe Werte gefunden wurden. Souchay fand im Durchschnitt um 2.62 % Cr_2O_3 mehr als berechnet und führte dies darauf zurück, daß bei den Operationen des Fällens und langen Auswaschens Bestandteile des Glases, namentlich Kieselsäure und Kalk, aufgenommen und vom Chromhydroxyd zurückgehalten werden. In Platinschalen ausgeführte Analysen ergaben einen Überschuß von nur ca. 1 % Cr_2O_3. Souchay schlug daher vor, beim Fällen Glasgefäße zu vermeiden und Platinschalen oder in deren Ermangelung Porzellanschalen (in welchen er ähnliche Werte fand) zu verwenden.

Im Jahre 1879 erschien dann eine Arbeit „Über die Bestimmung des Chroms" von Th. Wilm,[2] in welcher der Autor die über die theoretische Menge gefundene Differenz näher zu charakterisieren versuchte, sie aber weit höher (bis zu 6 % Cr_2O_3) als Souchay fand. Wilm erklärte seinen Fehler nicht allein in der bloßen Beimengung gelöster Glasbestandteile, des Kalkes und der Kieselsäure, zum Chromhydroxyd, sondern hauptsächlich in deren weiteren Einwirkung auf dasselbe während des Glühens, indem der Kalk eine Aufschließung des Chromoxyds bewirke und durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft Chromsäure gebildet werde, welch letztere an Kalk gebunden erscheint.

Drei Jahre später beschäftigte sich F. P. Treadwell[3] ebenfalls

---

[1] *Zeitschr. analyt. Chem.* **4** (1865), 66.

[2] *Berl. Ber.* **12** (1879), 2172 u. 2223.

[3] *Berl. Berl.* **15** (1882), 1392.

mit dieser Bestimmungsart, nahm sämtliche Operationen in Platingefäßen vor und auch er konnte im geglühten Chromoxyd Chromsäure nachweisen. Doch konstatierte er nicht wie WILM chromsauren Kalk, sondern chromsaures Alkali und fand, daß selbst bei ausschließlicher Verwendung von Glasgefäßen ganz genaue Resultate erhalten werden.

Anschließend an diese Arbeiten sei auch einer neuen Methode zur Bestimmung des Chroms Erwähnung getan, welche A. STOCK und C. MASSACIU[1] ausarbeiteten. Sie verwendeten zur Fällung ein Gemisch von Kaliumjodid-Kaliumjodat und auch sie erhielten ganz genaue Resultate.

Obwohl nun gerade die beiden letzteren in der Literatur erschienenen Arbeiten eine hinlängliche Genauigkeit der gewichtsanalytischen Bestimmung des Chroms behaupten, galt sie dennoch allgemein als fehlerhaft und man zog immer die maßanalytische Bestimmungsart vor. Ich stellte mir daher die Aufgabe,

1. die bisher bekannten und oben angeführten Methoden der Chrombestimmung einer kritischen Durcharbeitung zu unterziehen und

2. auf Grund der dabei gemachten Erfahrungen zu versuchen, möglichste Aufklärung in dem bisher vorliegenden Analysenmaterial zu verschaffen, wie auch die Fehler dieser Bestimmungsart aufzufinden und womöglich zu beseitigen.

I.

Als Ausgangsmaterial für meine Chrombestimmungen verwendete ich eine Lösung von violettem Chromsulfat, welches ich mir durch Reduktion von Chromsäure[2] mittels Alkohol[3] selbst herstellte. Den Wirkungswert der Lösung bestimmte ich auf maßanalytischem Wege nach der Thiosulfatmethode. Zu jedem Versuche verwendete ich stets 25 ccm meiner Chromsulfatlösung, welche 0.2607 g Cr_2O_3 = 0.1784 g Cr enthielten.

Je nach den vorhandenen Fällungsmitteln, welche für die Bestimmung des Chroms als Chromoxyd in Betracht kommen, teilen sich meine Arbeiten in drei voneinander vorläufig getrennte Gruppen:

---

[1] *Berl. Ber.* **1901**, 467; vgl. auch *Berl. Ber.* **1900**, 548.

[2] ch. r., frei von Alkalien, enthielt nur Schwefelsäure.

[3] *Ann. d. Chem. u. Pharm.* **66** (1848), 168; vgl. auch *Zeitschr. phys. Chem.* **47** (1904), 29.

A. Fällung des Chroms mittels Ammoniak.[1]

25 ccm obiger Chromsulfatlösung wurden in ein 300 ccm fassendes Becherglas (Jenaer Glas) gebracht, mit Wasser[2] auf ca. 250 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt, mit verdünntem Ammoniak gefällt und das Chromhydroxyd absitzen gelassen. Dann wurde einige Male mit heißem Wasser durch Dekantation bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion gewaschen, der Niederschlag aufs Filter gebracht und noch einige Male mit heißem Wasser gewaschen. Hierauf wurde das Chromhydroxyd bei 100° getrocknet, davon so viel als möglich in einen gewogenen Platintiegel gebracht, das Filter oberhalb des Tiegels am Platindraht vorsichtig verascht und schließlich das Ganze mittels eines kräftigen Teclubrenners ca. $^1/_4$ Stunde vorgeglüht, wobei der Tiegel anfangs zugedeckt blieb. Letzteres geschah deshalb, weil der Niederschlag bei ca. 500° erglüht (aufleuchtet) und spritzt, eine Erscheinung, welche bereits von Berzelius beobachtet und von L. Wöhler und A. Wehrung[3] eingehender studiert wurde. Nach letzteren tritt die Glühreaktion bei 540° ein, doch konnte ich durch eine Reihe von Versuchen feststellen, daß dieselbe sich zwischen 420—680° bewegt, je nachdem, ob der Niederschlag pulverförmige oder grobkörnige Beschaffenheit besitzt. — Mit dem Erglühen tritt gleichzeitig ein Umherspritzen der gröberen Teile des Niederschlages ein, wobei deutlich der Geruch nach Schwefeldioxyd wahrzunehmen ist, das offenbar nur aus dem sich bei der Fällung bildenden Ammonsulfat herrühren kann. Eigene Versuche lehrten, daß selbst nach noch so langem Waschen des Niederschlages derselbe beim Glühen deutlich Schwefeldioxyd erkennen ließ. Schließlich wurde der Niederschlag vor einer kräftigen Gebläseflamme bis zum konstanten Gewichte geglüht, was nach einer Stunde stets erreicht war, so daß ich in der Folge jeden Niederschlag genau 1 Stunde vor dem Gebläse glühte, erkalten gelassen und gewogen.

Es mögen nun im folgenden die gefundenen Werte für Chromoxyd und die Differenz, d. h. das Plus zwischen der theoretischen

---

[1] ch. r. 100 ccm konz. Ammoniak ergaben einen Trockenrückstand von 1.5 mg, einen Glührückstand von 0.3 mg. Zu den Fällungen wurde verd. Ammoniak (1 : 2) verwendet. — Die zu einer Fällung nötige Menge wurde ein für alle Mal durch blinde Versuche festgestellt und aus einer Bürette zufließen gelassen.

[2] 500 ccm Wasser ergaben 0.3 mg Abdampf- und 0.0 mg Glührückstand.

[3] *Chem. Centrlbl.* **1913**, 886; *Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Koll.* **11**, 241—242.

und der tatsächlich gefundenen Menge, ausgedrückt in Prozenten Chrom, folgen:

Berechnet: 0.2607 g Cr_2O_3 = 0.1784 g Cr.

Gefunden Cr_2O_3 in g	Differenz an Cr zwischen der theor. u. gef. Menge, ausgedrückt in %	Gefunden Cr_2O_3 in g	Differenz an Cr zwischen der theor. u. gef. Menge, ausgedrückt in %
0.2638	+1.17	0.2620	+0.48
28	0.79	29	0.83
40	1.25	37	1.13
31	0.90	20	0.48
36	1.10	35	1.06
28	0.79	36	1.10
13	0.21	21	0.52
21	0.52	36	1.10
43	1.36	14	0.25
39	1.21	26	0.71
36	1.10	10	0.10
28	0.79	16	0.33
37	1.13	10	0.10
40	1.25	30	0.87
38	1.17	23	0.60
23	0.60	14	0.25
38	1.17	26	0.71
19	0.44	33	0.98
33	0.98	37	1.13
14	0.25	14	0.25
28	0.79	27	0.75
36	1.10	23	0.60
37	1.13	29	0.83
13	0.21	30	0.87
23	0.60	16	0.33
27	0.75	16	0.33
21	0.52	31	0.90
16	0.33	27	0.75
16	0.33	26	0.71
20	0.48	23*	0.60
28	0.79	29*	0.83
35	1.06	32*	0.94
14	0.25	23*	0.60
26	0.71	30*	0.86
14	0.25	35*	1.06
36	1.10		
28	0.79		
37	1.13		

Mittel: 0.2627 g Cr_2O_3, entsprechend: +0.75 % an Cr.

B. Fällung des Chroms mittels Schwefelammon:

25 ccm Chromsulfatlösung wurden wie oben behandelt, nur mit dem Unterschiede, daß hier als Fällungsmittel stets frisch bereitetes Schwefelammon zur Anwendung kam.

* Die mit einem Sternchen bezeichneten Werte wurden erhalten, wenn das Chromhydroxyd noch ganz naß verbrannt und geglüht wurde.

Belege:

Berechnet: 0.2607 g Cr_2O_3 = 0.1784 g Cr.

Gefunden Cr_2O_3 in g	Differenz an Cr zwischen der theor. u. gef. Menge, ausgedrückt in %	Gefunden Cr_2O_3 in g	Differenz an Cr zwischen der theor. u. gef. Menge, ausgedrückt in %
0.2652	+1.71	0.2644	+1.40
48	1.56	54	1.79
52	1.71	51	1.67
51	1.67	44	1.40
40	1.25	46	1.48
49	1.60	52	1.71
54	1.79	46	1.48
56	1.86	48	1.56
51	1.67	49	1.60
52	1.71	47	1.52

Mittel: 0.2649 g Cr_2O_3, entsprechend: +1.60% an Cr.

C. Fällung des Chroms mittels Jodid-Jodatgemisch.

25 ccm Chromsulfatlösung wurden nach der von A. Stock und C. Massaciu[1] angegebenen Methode gefällt und weiter wie oben behandelt.

Belege:

Berechnet: 0.2607 g Cr_2O_3 = 0.1784 g Cr.

Gefunden Cr_2O_3 in g	Differenz an Cr zwischen der theor. u. gef. Menge, ausgedrückt in %	Gefunden Cr_2O_3 in g	Differenz an Cr zwischen der theor. u. gef. Menge, ausgedrückt in %
0.2635	+1.06	0.2643	+1.36
35	1.06	39	1.21
31	0.90	31	0.90
34	1.02	27	0.75
35	1.06	31	0.90
27	0.75	38	1.17

Mittel: 0.2634 g Cr_2O_3, entsprechend: +1.02% an Cr.

Wie nun aus der Gesamtheit des vorliegenden Zahlen- bzw. Analysenmateriales zu ersehen ist, sind die gefundenen Werte für Cr_2O_3 sehr großen Schwankungen unterworfen und der Fehler bzw. das Plus an Chrom gegenüber der theoretischen Menge steigt bis zu 1.86%. — Die höchsten Werte erscheinen bei der Fällung mit Schwefelammon, die niedrigsten bei Anwendung von Ammoniak. Ferner ist aus vorstehenden Tabellen zu ersehen, daß **sämtliche** Werte für Cr_2O_3 höher ausfallen als der berechnete Wert.

[1] *Berl. Ber.* **1901**, 467.

Diejenigen Werte nun, welche ich durch Fällung mit Ammoniak erhielt, erreichen ein Maximum an Cr bis zu 1.25 %, bewegen sich zwischen 0.10—1.25 % und weisen in der überwiegenden Mehrzahl ein Plus von 0.6 % und 1.0 % an Cr auf. Wieso nun SOUCHAY ein Plus von 2.62 % an Cr_2O_3 = 1.8 % an Cr und WILM gar ein Plus bis zu 6 % an Cr_2O_3 = 4.1 % an Cr gefunden haben, ist mir, nach meinen Arbeiten zu urteilen, unerklärlich. Für jeden Fall sind die Werte beider viel zu hoch. Wie sich SOUCHAY und WILM diesen Fehler erklären, verweise ich, um nicht zu wiederholen, auf die Einleitung. Doch muß ich hinzufügen, daß es mir nicht gelang, ihre Angaben zu bestätigen. Doch ebenso unerklärlich ist es mir, wieso TREADWELL als auch STOCK und MASSACIU ganz genaue Werte gefunden haben.

Da SOUCHAY das Arbeiten in Platingefäßen dem in Glasgefäßen vorzieht und auch behauptet, daß in ersteren der Fehler auf ein Plus von 0.0023 g Cr_2O_3 herabgedrückt wird gegenüber einem Plus von 0.0055 g und 0.0061 g Cr_2O_3 bei Anwendung von letzteren, führte auch ich einige Analysen bei ausschließlicher Verwendung von Platingefäßen aus und erhielt:

1. 0.2634 g Cr_2O_3	berechnet: 0.2607 g Cr_2O_3	+ 0.0027 g Cr_2O_3
2. 0.2623 g „		+ 0.0016 g „
3. 0.2636 g „		+ 0.0029 g „
4. 0.2629 g „		+ 0.0022 g „
5. 0.2630 g „		+ 0.0023 g „
	Mittel:	+ 0.0023 g Cr_2O_3

also im Mittel ein Plus von 0.0023 g Cr_2O_3 oder 0.87 % an Cr, somit Werte, welche mit den im Becherglase ausgeführten Analysen übereinstimmen. Dies stimmt auch mit den Angaben TREADWELLS insofern überein, als auch er zu dem Schlusse gelangt, daß es gleichgültig ist, ob die Fällung in Glas- oder Platingefäßen vorgenommen wird, nur findet er theoretische Werte. Da nun SOUCHAYS Plus von 0.0023 g Cr_2O_3, wenn er in Platingefäßen arbeitet, mit meinem Plus, gleichgültig ob Glas- oder Platingefäße zur Anwendung kamen, übereinstimmt, er andererseits im Becherglase ein bedeutend höheres Plus fand, so kann ich mir diesen Umstand nur damit erklären, daß er möglicherweise doch eine leicht angreifbare Glassorte benutzt hat, was auch bereits TREADWELL vermutete. Ebenso muß ich diese Erklärung WILMS Plus von bis 6 % an Cr_2O_3 zugrunde legen. Da SOUCHAY bei Benutzung von Platingefäßen viel kleinere

Werte fand, schreibt er: „Dieser kleine Überschuß erklärt sich einfach daraus, daß schon das in Glasgefäßen aufbewahrte wässerige Ammoniak, ja wohl schon das in solchen aufbewahrte destillierte Wasser nicht frei von Glasbestandteilen ist.“ Daß die Glasgefäße der damaligen Zeit von Reagenzien wie z. B. Ammoniak leicht angegriffen wurden, ist ja eine bekannte Tatsache. Daß jedoch der Fehler bei der Bestimmung des Chroms zur Gänze nur diesem Umstande zuzuschreiben wäre, halte ich für ausgeschlossen.

An dieser Stelle will ich auch eines Versuches erwähnen, der zwar erst weiter unten ausführlich besprochen werden und vorläufig nur dartun soll, daß WILM damit einen Trugschluß zog. Er behauptet ebenfalls wie SOUCHAY, daß der Fehler in den Chrombestimmungen nur eine Folge der Beimengungen aus dem Glase stammender Bestandteile ist und bringt diesen Fehler bereits in Verbindung mit der teilweisen Oxydation des Chromoxyds zu einer chromsauren Verbindung während des Glühens. WILM verwandelte Chromchlorid durch starkes Glühen in Chromoxyd, behandelte letzteres mit heißem Wasser und schreibt dann: „Wie zu erwarten stand, war im wässerigen Auszuge nicht die geringste Menge chromsaurer Verbindung nachzuweisen.“ Ich habe nun denselben Versuch wiederholt, ging von reinem, durch Sublimation gewonnenem Chromchlorid aus, welches ich noch vorsichtshalber durch einige Tage mit destilliertem Wasser auslaugte, abfiltrierte und trocknete, verwandelte dasselbe durch ungefähr 8 Stunden währendes starkes Glühen vor dem Gebläse in Chromoxyd, behandelte einen Teil mit heißem Wasser und konnte im wässerigen Auszuge keine chromsaure Verbindung nachweisen. Da Chromchlorid nur äußerst schwer und nach Angaben der einschlägigen Literatur quantitativ überhaupt nicht in Chromoxyd verwandelbar ist, glühte ich den vom ersten Versuch übrig gebliebenen Teil vor dem Gebläse noch durch weitere 10 Stunden und konnte nun Chromsäure nachweisen. Jedenfalls war nach dem ersten Versuche die Zersetzung des Chlorids noch nicht weit genug gegangen, so daß die noch vorhandene, relativ bedeutende Menge von Chlor die Bildung von so geringen Mengen Chromsäure verhinderte. Ich will nicht unerwähnt lassen, daß ich zum Nachweis der Chromsäure eine alkoholische Diphenylcarbazidacetatlösung verwendete, welche eine Empfindlichkeit von 1 : 1.000.000 aufweist, so daß damit selbst Spuren von Chromsäure nachgewiesen werden können. WILM dürfte das Chromchlorid vor allem nicht so lange Zeit geglüht haben und zum Nachweis der Chromsäure jedenfalls die Jod-Stärkereaktion

verwendet haben, so daß es wahrscheinlich zur Chromsäurebildung noch nicht gekommen war und wenn schon, daß er sie mit diesem weniger empfindlichen Reagens nicht nachweisen konnte. Jedenfalls ist mit diesem Versuche erwiesen, daß nicht etwaige aus dem Glase stammende Beimengungen den alleinigen Fehler in den Chrombestimmungen ausmachen und daß WILM bei seiner Behauptung unter Zugrundelegung dieses Versuches einen falschen Schluß zog.

Auch zwei weitere, von mir ausgeführte Versuche widerlegen endgültig diese Annahme. Im Platingefäß gefälltes Chromhydroxyd wurde nach dem Filtrieren und vollständigen Auswaschen in einer Platinschale in Salzsäure gelöst, das erhaltene dieses Chromchlorid darin zur Trockene eingedampft und vor dem Gebläse im Platintiegel durch ca. 10stündiges Glühen in Chromoxyd verwandelt, mit heißem Wasser behandelt und der wässerige Auszug auf Chromsäure untersucht. Auch hier war Chromsäure vorhanden. Für den dritten Versuch wurde chemisch reines metallisches Chrom in einer Achatschale möglichst fein pulverisiert, vor dem Gebläse im Platintiegel durch 24stündiges Glühen allmählich in Chromoxyd verwandelt und mit heißem Wasser behandelt. Wie nun zu erwarten stand, gab der wässerige Auszug ebenfalls die Chromsäurereaktion.

Mit diesen drei Versuchen ist wohl zur Genüge dargetan, daß der stetige Fehler bei den Chrombestimmungen absolut nicht in den während des Ganges der Analyse in den Niederschlag gelangenden, fremden, etwa aus dem Glase oder den Reagenzien stammenden Beimengungen zu suchen ist. Gerade diese in den genannten drei Versuchen auftretende Erscheinung der Chromsäurebildung läßt von vornherein die Vermutung aussprechen, daß der Fehler vielmehr in der Chromsäurebildung selbst zu suchen ist, was weiter unten ausführlich besprochen werden soll.

Alle bisherigen Resultate ergeben, daß das auf was immer für eine Art erhaltene Chromhydroxyd durch Glühen vor dem Gebläse in Chromoxyd verwandelt wurde. Da nun diese Werte großen Schwankungen unterworfen sind, kam ich zu der Annahme, daß der Fehler bzw. das Plus an Chromoxyd möglicherweise im Glühen zu suchen wäre, wo ja die auf den Niederschlag einwirkende Temperatur je nach dem vorhandenen Gas- und Luftdruck nicht nur innerhalb eines Tages, sondern selbst innerhalb der Versuchsdauer eine verschiedene ist und daher auch möglicherweise die Schwankungen in den erhaltenen Werten verursacht. Alle diese Zufälligkeiten erscheinen, wenn auch nicht gänzlich ausgeschaltet, so doch

wenigstens auf ein Minimum herabgedrückt bei Anwendung von elektrischen Widerstandsöfen, in denen ich auch eine Reihe von Untersuchungen ausführte. Die Analysen wurden genau so, wie bereits auf S. 167 angegeben, ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, daß das getrocknete Chromhydroxyd bis zur Gewichtskonstanz im elektrischen Ofen geglüht wurde, was stets in ca. 2 Stunden erreicht war. Die Temperatur des elektrischen Ofens habe ich mit Hilfe eines thermoelektrischen Pyrometers des öfteren gemessen und betrug stets 1020° C, so daß ich annehmen kann, daß die Temperatur bei allen Versuchen ziemlich die gleiche gewesen war.

Belege:

Berechnet: 0.2607 g Cr_2O_3 = 0.1784 g Cr.

Gefunden Cr_2O_3 in g	Differenz an Cr zwischen der theor. u. gef. Menge, ausgedrückt in %	Gefunden Cr_2O_3 in g	Differenz an Cr zwischen der theor. u. gef. Menge, ausgedrückt in %
0.2608	+0.02	0.2623	+0.60
20	0.48	24	0.63
11	0.13	18	0.40
20	0.48	20	0.48
07	0.00	07	0.00
23	0.60	12	0.17
09	0.06	16	0.33
19	0.44	15	0.29

Mittel: 0.2616 g Cr_2O_3, entsprechend: +0.33 % an Cr.

Bereits vor Beginn dieser Analysenreihe kam ich auf die Vermutung, den Fehler dieser Bestimmung nicht allein im Glühen vor dem Gebläse bzw. im elektrischen Ofen, sondern auch im Vorerhitzen zu suchen, wozu mich vor allem das Erglühen des Niederschlages zu Beginn des Erhitzens wie auch die Identifizierung der tatsächlich entstehenden Chromatverbindung veranlaßten. Ich nahm daher das Vorerhitzen mit einem schwächeren Teclubrenner vor, erhitzte auch nicht mehr so lange Zeit, sondern nur ca. 1 Minute bei anfangs bedecktem Tiegel und brachte dann in den elektrischen Ofen.

Wie aus obigen Zahlen zu ersehen ist, sind die erhaltenen Werte ebenfalls Schwankungen unterworfen, doch sie erreichen nicht mehr ein Plus an Cr von 1.25 %, andererseits nähern sie sich bereits mehr dem theoretischen Werte.

Nachdem nun sowohl die Glühdauer als auch die dabei herrschende Temperatur konstant waren, lag es nahe, den Fehler nicht mehr im Glühen, sondern mehr im Vorerhitzen zu suchen. Ich modifizierte daher meinen Analysengang derart, daß ich den Nieder-

schlag jedesmal bei stets gleich, doch noch schwächer eingestelltem Brenner und bedecktem Tiegel genau $^1/_2$ Minute erhitzte, sofort in den elektrischen Ofen brachte und darin 2 Stunden glühte.

Von dieser Versuchsreihe angefangen entstammen die gefundenen Werte einer neuen Chromsulfatlösung; 25 ccm dieser Lösung wurden auf maßanalytischem Wege auf ihren Gehalt untersucht und entsprachen 0.2648 g Cr_2O_3 oder 0.1812 g Cr.

Belege:

Berechnet: 0.2648 g Cr_2O_3 = 0.1812 g Cr.

Gefunden Cr_2O_3 in g	Differenz an Cr zwischen der theor. u. gef. Menge, ausgedrückt in %	Gefunden Cr_2O_3 in g	Differenz an Cr zwischen der theor. u. gef. Menge, ausgedrückt in %
0.2651	+0.10	0.2657	+0.33
50	+0.06	47	−0.02
45	−0.10	55	+0.25
47	−0.02	50	0.06
48	0.00	48	0.00
53	+0.17	54	0.21
49	0.02	64	0.60
53	0.17	49	0.02
52	0.14	63	0.55
48	0.00	60	0.44
62	0.52	57	0.33
45	−0.10	62	0.52
49	+0.02	47	−0.02
53	0.17	60	+0.44
49	0.02	61	0.48
50	0.06	54	0.21
60	0.44	50	0.06
49	0.02	57	0.33

Mittel: 0.2653 g Cr_2O_3, entsprechend: +0.17 % an Cr.

In dieser Versuchsreihe sinkt der Fehler bzw. das Plus an Cr noch weiter herab und es erscheinen bereits Werte, welche mit dem theoretischen übereinstimmen, ja auch solche, welche unterhalb des zu erwartenden Wertes zu liegen kommen, also ein Minus an Cr ergeben. Doch sind die erhaltenen Werte auch hier noch ziemlichen Schwankungen unterworfen, sind demnach unbrauchbar; der Fehler findet seine volle Erklärung nur auf physikalisch-chemischem Wege, was weiter unten eingehend besprochen werden soll.

Vorderhand seien noch die Arbeiten von Treadwell, Stock und Massaciu sowie einige bisher unerwähnte Arbeiten näher beleuchtet, nach welchen, nach den Angaben der betreffenden Autoren, die angewendeten Methoden ganz genaue Resultate ergeben. Treadwell führte die Arbeiten in dieser Richtung mit einigen

Schülern seines Laboratoriums aus, fand aber bis 0.3 % Cr weniger als der Rechnung (aus $K_2Cr_2O_7$) entsprechend, wie folgende Resultate zeigen:

Cr: 35.48, 35.49, 35.46, 35.46, 35.47, 35.47, 35.56; ber.: 35.54 % Cr.

Es ist demnach die Methode auch in diesem Falle nicht als genau anzusprechen, eine Tatsache, die TREADWELL später in seinem Lehrbuch der analytischen Chemie[1] bei der Bestimmung des Chroms als Chromoxyd mit folgenden Worten anerkannte: „Die Resultate fallen stets um einige Zehntelprozente zu hoch aus, indem nachweisbare Mengen Alkalichromat entstehen, auch wenn die ganze Operation in Platingefäßen vorgenommen wird. Das Alkali entstammt den Reagenzien.“ In der vorerwähnten Arbeit schrieb TREADWELL den Alkaligehalt seines Produktes dem Kaliumbichromat, seinem Ausgangsmaterial, zu.

A. STOCK und C. MASSACIU arbeiteten eine neue Methode der Chrombestimmung aus, indem sie als Fällungsmittel ein Gemisch von Kaliumjodid-Kaliumjodat verwendeten und fanden ebenfalls genaue Werte. Wie meine Analysen S. 169 zeigen, fallen auch hier die Werte viel zu hoch aus. Ich führte auch einige Analysen unter Anwendung des elektrischen Ofens aus und fand:

Cr_2O_3: 0.2666 g, 0.2673 g, 0.2678 g; berechnet: 0.2648 g,

also ebenfalls zu hohe Werte. Es ist mir daher unerklärlich, wieso in der Originalarbeit richtige Werte gefunden wurden. Diese Methode hätte zwar gegenüber der Fällung mit Ammoniak oder Schwefelammon einige Vorteile. Die Autoren schreiben selbst u. a.: „Die Fällung ist vollständig, während bei Anwendung von Ammoniak sehr leicht etwas Chromhydroxyd in Lösung geht. Von diesem Übelstande ist die neue Methode gänzlich frei; dies und die bedeutend flockigere Beschaffenheit des Chromhydroxydniederschlages, der rasch absitzt, sich gut filtrieren und auswaschen läßt, geben ihr ohne Zweifel den Vorzug vor der Fällung mit Ammoniak.“ In diesen Punkten stimme ich den Verfassern auch völlig zu und die Methode wäre, falls sie richtige Werte geben würde, unbedingt der Fällung mit Ammoniak vorzuziehen.

---

[1] Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie in zwei Bänden, 2. Band, Quantitative Analyse, 4. Aufl., Verlag von Fr. Deuticke, Leipzig und Wien 1907, S. 84.

Im Jahre 1893 veröffentlichten P. Jannasch und J. Mai[1] eine Arbeit, wonach sie die Fällung des Chroms mit Ammoniak bei Gegenwart von Hydroxylaminchlorid vornehmen und dieser Bestimmungsart Genauigkeit zuschreiben. Sie führen auch u. a. an: „Auf diese Weise läßt sich das Chrom als Chromhydroxyd unmittelbar quantitativ fällen, ohne daß ein geringer Überschuß von Ammoniak lösend auf dasselbe einwirkt; außerdem filtriert der Niederschlag beträchtlich schneller und ist daher bedeutend leichter auswaschbar; auch enthält derselbe keine Kieselsäure usw. beigemengt (siehe Wilm)." Ihre angeführten Resultate

berechnet: 51.85 % Cr_2O_3; gefunden: 51.62 und 51.71 % Cr_2O_3

widersprechen dem aber, da doch 0.44—0.27 % Cr_2O_3 zu wenig gefunden werden. Diese Arbeit wurde auch bereits ziemlich ausführlich von C. Friedheim und P. Hasenclever[2] nachgeprüft und in ziemlich scharfer Weise widerlegt. Letztere arbeiteten mit und ohne Hydroxylaminchlorid und finden volle Übereinstimmung in den erhaltenen Werten. Sie sprechen sich in ihrer sehr umfangreichen Arbeit dahin aus, daß die Anwendung der Hydroxylaminmethode zwar insofern angenehm ist, daß das Hydroxylamin zugleich reduzierend und begünstigend auf eine Unlöslichkeit des Chromhydroxyds in überschüssigem Ammoniak einwirkt, doch hat sie den Nachteil, daß das Chromhydroxyd äußerst fein verteilt ausfällt und sich sehr schlecht auswaschen läßt. Sie geben daher der Ammoniakfällung unbedingt den Vorzug, was auch ich bestätigen kann.

Auch ich habe einige Versuche in dieser Richtung ausgeführt und erhielt:

Mit $NH_2.OH.HCl$		Ohne $NH_2.OH.HCl$		
0.2667 g Cr_2O_3	im elektr. Ofen	0.2679 g Cr_2O_3	vor dem Gebläse	berechnet: 0.2648 g Cr_2O_3
0.2669 g Cr_2O_3		0.2676 g Cr_2O_3		
0.2684 g Cr_2O_3	vor dem Gebläse	0.2667 g Cr_2O_3		
0.2672 g Cr_2O_3				

somit Zahlen, welche ebenfalls zu hoch, liefern, daher zu verwerfen sind. Es bietet daher die Gegenwart von Hydroxylaminhydrochlorid keinen Vorteil.

Zusammenfassung: Am Schlusse des ersten Teiles meiner Arbeit kann ich daher folgendes sagen:

---

[1] *Berl. Ber.* **26** (1893), 1786.

[2] *Zeitschr. analyt. Chem.* **1905**, 613.

1. Es ist ausgeschlossen, auf die bisherige Art der Chrombestimmung richtige, d. h. der Theorie entsprechende Werte zu erhalten.

2. Bei dieser Bestimmungsart liegt tatsächlich ein Umstand vor, welcher die Genauigkeit der Analyse beeinflußt, und ist nur in der Chromsäurebildung zu suchen.

3. Ist aus der großen Reihe der Analysenergebnisse zu ersehen, daß das Glühen des Niederschlages vor dem Gebläse zu verwerfen und dem im elektrischen Ofen vorzuziehen wäre.

II.

Bereits Wilm hat in seinen Arbeiten auf die höchst interessante Tatsache aufmerksam gemacht, daß sich beim Glühen des Chromhydroxyds eine chromsaure Verbindung bildet. Behandelt man nämlich das geglühte Chromoxyd mit heißem Wasser, so läßt sich im wässerigen Auszuge deutlich Chromsäure nachweisen. Wilm identifizierte diese Verbindung als chromsauren Kalk. Da sich nach dem Auswaschen des Chromoxyds und Wiederglühen stets neue Mengen von Chromat bildeten, ist er der Ansicht, daß sich der Kalk in zweierlei Form im geglühten Chromoxyd vorfindet und zwar als chromsaurer Kalk und als kieselsaurer Kalk. Nur die erstere Form lasse sich seiner Ansicht nach auswaschen, letztere bleibe zurück und bewirke bei wiederholtem Glühen stets eine neue Bildung von chromsaurem Kalk. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, entnimmt er sowohl den Kalk als auch die Kieselsäure den beim Arbeiten verwendeten Glasgefäßen und den Reagenzien. Nach Wilm beschäftigte sich auch Treadwell mit derselben Frage, doch gelang es ihm nicht, diese Verbindung als chromsauren Kalk zu identifizieren. Er fand vielmehr sowohl beim Arbeiten in Glas- als auch Platingefäßen chromsaures Kali, welches Kali er seinem Ausgangsmaterial, dem Kaliumbichromat, entnimmt. Er stützt sich dabei auf die bekannte Tatsache, daß Niederschläge von der Beschaffenheit des Chromhydroxyds Spuren von Alkalien hartnäckig zurückhalten.

Ich befaßte mich nun sehr eingehend mit dieser Beobachtung und es gelang mir auch, völlige Aufklärung in diesem Punkte zu verschaffen. Auch ich behandelte das geglühte Chromoxyd mit heißem Wasser und stellte mir auf diese Art aus einer größeren Anzahl von Analysen durch Einengen eine ziemlich konzentrierte Lösung her. Daß sich Chromsäure bildet, kann auch ich mit aller

Sicherheit bestätigen, denn sämtliche von mir ausgeführten Reaktionen auf Chromsäure ergaben ein positives Resultat.

Es galt nun bisher in der Literatur als eine feststehende Tatsache, daß sich neben dem erhaltenen Chromoxyd auch geringe Mengen von Alkalichromat bilden. Bereits Treadwell konnte Wilms Angaben in bezug auf die Bildung von chromsaurem Kalk nicht bestätigen. Auch ich untersuchte meinen wässerigen, konzentrierten Auszug auf Calcium, konnte aber auch nicht Spuren darin nachweisen. Doch ebenso gelang es mir nicht, darin Alkali nachzuweisen. Da aber die gewöhnliche Art des Nachweises von Kalium oder Natrium möglicherweise, wenn es sich tatsächlich nur um Spuren handelt, zu wenig empfindlich ist und auch der spektralanalytische Nachweis keine absolute Sicherheit bietet, nahm ich diese Reaktionen auf mikrochemischem Wege vor. Hierfür benutzte ich die Methode, wie sie von H. Behrens[1] vorgeschlagen wurde. Hiernach wird die Alkaliverbindung als Kaliumwismutsulfat: $3K_2SO_4 . Bi_2(SO_4)_3$ bzw. Natriumwismutsulfat: $3Na_2SO_4 . 2Bi(SO_4)_3$ gefällt, welche Reaktion eine Empfindlichkeitsgrenze von 0.2 mg K bzw. 0.04 mg Na besitzt. Doch so empfindlich diese Reaktion auch ist, womit also selbst Spuren von Alkali nachgewiesen werden könnten, so gab sie ein negatives Resultat. Nachdem nun auch dieser Versuch nicht die geringste Menge Alkali ergab, konnte das neben dem geglühten Chromoxyd entstehende Chromat unmöglich Alkalichromat sein.

Da nun die fragliche Chromatverbindung weder Calcium- noch Alkalichromat vorstellte, stand ich vor der Frage: Welche chromsaure Verbindung entsteht bzw. an welches Metall ist eigentlich die Chromsäure gebunden bzw. auf welche Art gelangt sie in das geglühte Chromoxyd und in weiterer Folge in den wässerigen Auszug?

Schon Wilm hat die Ansicht ausgesprochen, daß der Kalk während des Glühens des Chromoxyds eine teilweise Aufschließung desselben bewirke, indem durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft Chromsäure gebildet wird. So richtig nun die Annahme, daß sich die Chromsäure durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft bildet, für sich allein genommen auch ist, so hat er ihr doch eine ganz irrige Erklärung gegeben. Bevor ich noch den Beweis hierfür erbringe, will ich eines Versuches erwähnen, welcher einerseits beweist, daß es sich bei der fraglichen chromsauren Verbindung weder um Cal-

[1] Anleitung zur mikrochemischen Analyse von H. Behrens, 2. Aufl. Verlag von Leop. Voss, Hamburg u. Leipzig 1899, S. 30 ff.

cium- noch um Alkalichromat handeln kann, andererseits die Annahme, daß sich die Chromsäure durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft bildet, bestätigt. Auch WILM hat diesen Versuch ausgeführt, doch auch ihm eine irrige Erklärung beigelegt. Ich behandelte das geglühte Chromoxyd solange mit heißem Wasser, bis mir das Waschwasser die Chromsäurereaktion mittels Diphenylcarbazid versagte. Mit Rücksicht auf die äußerst große Empfindlichkeit dieser Reaktion konnte ich wohl sicher annehmen, daß sich im auf diese Weise ausgelaugten Chromoxyd nicht die geringste Spur von Chromsäure mehr vorfand. Ich glühte nun dieses Chromoxyd abermals, konnte wieder Chromsäure nachweisen, wiederholte dies noch einige Male und konnte immer wieder Chromsäure nachweisen.

Auf Grund dieser Ergebnisse zog ich nun folgenden Schluß: Wenn die fragliche Chromatverbindung Alkalichromat wäre, so müßte es, da es sich nach TREADWELL nur um Spuren handelt und es überdies in Wasser leicht löslich ist, nach einer so langen Behandlung mit heißem Wasser (ich erhielt von 1 g Cr_2O_3 ca. 500 ccm wässerigen Auszug) vollständig ausgelaugt worden sein. Da ich das so erhaltene Chromoxyd abermals glühte und auslaugte, diesen Versuch noch einige Male wiederholte, konnte das sich stets wieder bildende Chromat unmöglich Alkalichromat sein; dasselbe gilt auch für Calciumchromat. Es war daher nur mehr die eine Annahme offen, daß sich die Chromsäure auf Kosten des vorhandenen Chromoxyds durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft bilde und auf diese Weise den Fehler in den Chrombestimmungen bedinge. Tatsächlich gelang es mir auch, meine Annahme zu bestätigen. Die Chromsäure erscheint demnach an dreiwertiges Chrom gebunden, die fragliche Chromatverbindung stellt ein

Chromichromat

vor. Nun möge der Beweis folgen.

1. Ich versetzte meinen konzentrierten Auszug in der Hitze mit $BaCl_2$, filtrierte das gebildete $BaCrO_4$ ab und erhielt ein vollkommen klares Filtrat, in dem nicht die geringste Menge Chromsäure nachweisbar war. Sodann fällte ich das überschüssige $BaCl_2$ mit H_2SO_4 aus, filtrierte, machte dieses Filtrat mit KOH alkalisch, versetzte mit H_2O_2 und erhitzte so lange, bis alles überschüssige H_2O_2 verjagt war. Bereits zu Beginn der Operation konnte man deutlich den Farbenumschlag von farblos in gelb wahrnehmen und in dieser Lösung war Chromsäure deutlich nachweisbar.

2. Ich brachte zwei gleiche Mengen wässerigen Auszuges je in ein kleines Kölbchen, versetzte mit einigen Tropfen KOH, verdünnte, fügte zu der einen Probe etwas H_2O_2 hinzu und erwärmte beide Kölbchen so lange, bis ich wieder sicher war, daß das überschüssige H_2O_2 in dem einen Kölbchen verjagt war. Hierauf brachte ich den Inhalt der Kölbchen je in einen Meßzylinder von 100 ccm, neutralisierte genau mit Essigsäure, füllte mit Wasser bis zur Marke auf und versetzte beide mit der gleichen Menge Diphenylcarbazidlösung. Da die mit H_2O_2 behandelte Probe eine tiefere Färbung aufwies, war darin auch mehr Chromsäure vorhanden, welches Plus doch nur von einer Chromiverbindung herrühren konnte.

3. Ich behandete den Auszug genau so wie bei 1., konzentrierte das nach dem Ausfällen mit H_2SO_4 erhaltene Filtrat, brachte es in eine Eprouvette, erhitzte und versetzte mit Ammoniak. Es entstand ein grüner Niederschlag, den ich abfiltrierte und auf Chrom untersuchte; ich erhielt die Phosphorsalzperle schön grün gefärbt.

Auf Grund dieser Versuche ist wohl zur Genüge der Beweis erbracht, daß sich in der fraglichen chromsauren Verbindung tatsächlich auch eine Chromiverbindung vorfindet und der wässerige Auszug ein Chromichromat vorstellt, welchem ich, was erst später begründet werden soll, folgende Formel zugrunde lege:

$$Cr_2(CrO_4)_3 \text{ oder } Cr_2O_3 . 3CrO_3 .$$

Und nun erklärt sich auch der stetige Fehler in den Chrombestimmungen. Beim Glühen des Chromhydroxyds bildet sich Chromoxyd und daneben durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft stets größere oder kleinere Mengen Chromichromat; das Chrom in letzterem wird dem Chromoxyd entnommen. Daher bildet sich zwar weniger Chromoxyd, doch dieses scheinbare Minus wird durch das schwerere Chromichromat aufgehoben und bedingt sogar im Gewichte ein Plus im Verhältnis von:

$$\begin{array}{ccccc} 5Cr_2O_3 & + & 9O & = & 2Cr_2(CrO_4)_3 \\ 760 & & : & & 904 \end{array}$$

Man sollte nun annehmen, daß sich durch längeres Glühen des Chromoxyds auch stets größere Mengen von Chromichromat bilden würden, was in der Wägung zum Ausdrucke kommen würde. Ich habe auch Versuche in dieser Richtung angestellt, brachte einen beliebigen Niederschlag ohne Filter in einen Platintiegel, glühte $^1/_4$ Stunde vor dem Gebläse, wog den Niederschlag, glühte wieder

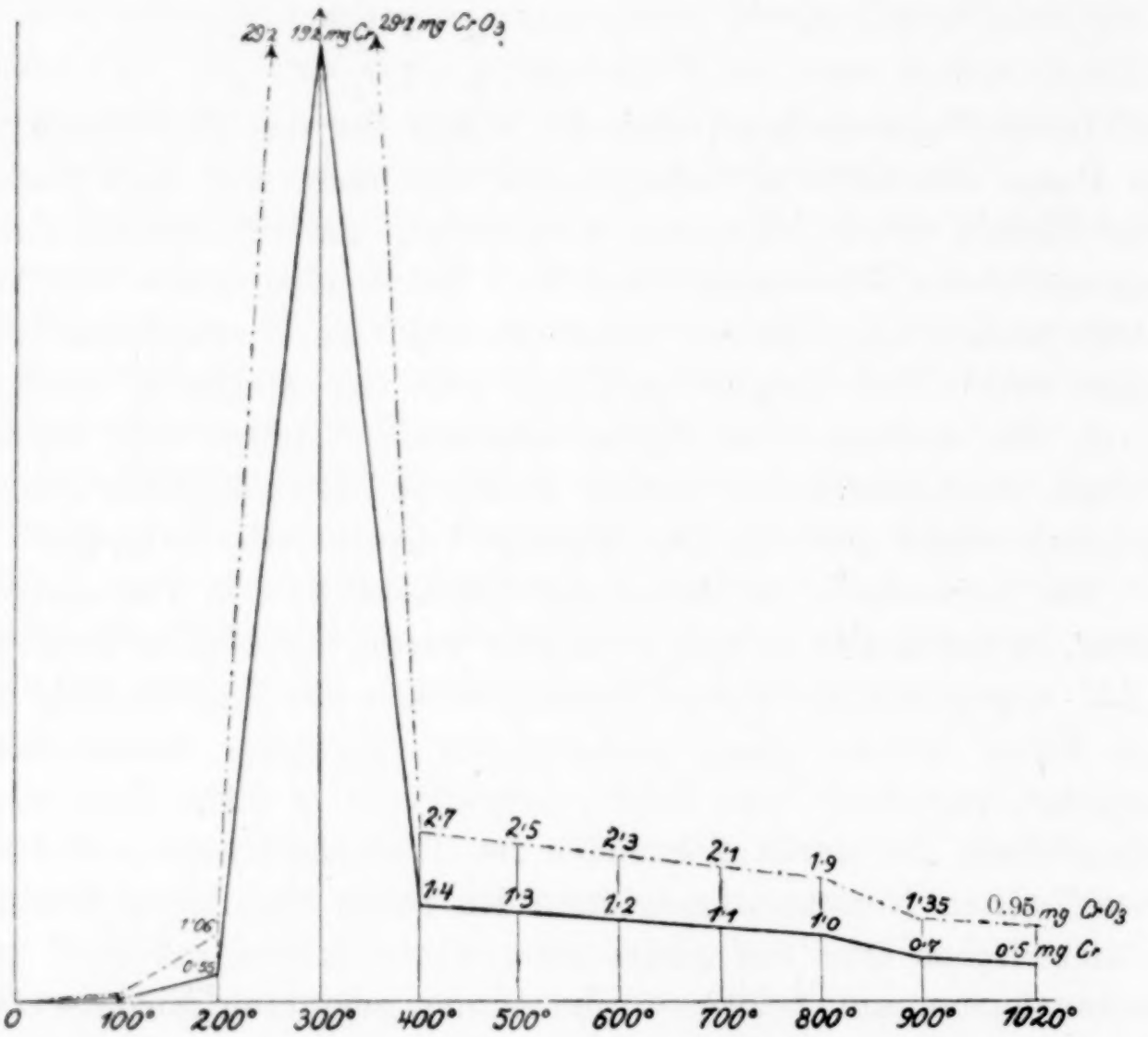
$^1/_4$ Stunde, wog ihn und wiederholte dies so lange, bis Gewichtskonstanz erreicht war:

Belege:	Tiegel + Cr_2O_3: 23.3942	nach	$^1/_4$ h	Glühen
	39	„	$^1/_2$ h	„
	35	„	$^3/_4$ h	„
	30	„	1 h	„
	29	„	$1^1/_4$ h	„
	30	„	$1^1/_2$ h	„
	29	„	$1^3/_4$ h	„

Dieser Versuch zeigt, daß die Werte für das Chromoxyd mit der Dauer des Glühens anfangs stets abnehmen und nach Verlauf einer Stunde Gewichtskonstanz erreicht ist. Es trifft somit die oben ausgesprochene Vermutung nicht zu. Durch eine Reihe von Versuchen konnte ich vielmehr feststellen, daß die Chromsäurebildung schon unter 100° beginnt und bei 300° ihr Maximum erreicht. Durch das stärkere und länger andauernde Glühen des Niederschlages wird jedoch der weitaus größte Teil des gebildeten Chromichromats wieder zersetzt, was folgende Versuchsreihe bestätigt:

Ich verwendete zu jedem der Versuche 25 ccm Chromsulfatlösung, in der 0.2648 g Cr_2O_3 enthalten waren, behandelte diese wie S. 167 angegeben bis zu dem Punkte, wo ich die Niederschläge auf dem Filter hatte. Nun entfernte ich einen der Niederschläge möglichst quantitativ vom Filter, brachte ihn in einen Platintiegel und erhitzte ihn durch 2 Stunden im Trockenschranke auf 100°, einen zweiten Niederschlag erhitzte ich durch ebenfalls 2 Stunden im elektrischen Ofen auf genau 200°, einen dritten auf 300° usw. bis den letzten auf 1020°. — Jeden der geglühten Niederschläge behandelte ich nachher so lange mit heißem Wasser, bis das Waschwasser die Chromsäurereaktion versagte. In jedem der so gesammelten wässerigen Auszüge führte ich eine quantitative Chrombestimmung aus, was wegen der zu geringen Chromsäuremengen nur auf kolorimetrischem Wege möglich ist (diese kolorimetrische Bestimmungsmethode des Chroms folgt später). Da nun um 300° das Maximum der Chromatbildung liegt, führte ich zur näheren Fixierung desselben auch je eine Bestimmung bei 275 und 325° aus. Um auch ein Bild der Chromatbildung zu erhalten, stellte ich die gefundenen Chrom- bzw. Chromsäuremengen graphisch in Form eines Diagrammes dar. Als Abszisse wählte ich die jeweilige Temperatur des Erhitzens, als Ordinate die gebildete Menge Chromsäure im Chromoxyd, ausgedrückt in Milligrammen Cr bzw. CrO_3.

Aus vorstehendem Diagramm ist zu ersehen, daß die Chromatbildung schon bei sehr niedriger Temperatur beginnt, bei der verhältnismäßig niedrigen Temperatur von 300° plötzlich zum Maximum stark ansteigt und über diese Temperatur hinaus rasch fällt und dann fast konstant abnimmt. Bei der geringen Menge von Chromoxyd (ca. 0.265 g), wie sie bei diesen Versuchen angewandt wurde,



ist die Chromsäurebildung bei 100° und bei 2stündiger Dauer des Trocknens sehr gering, ebenso war unterhalb 100° die Chromsäurebildung noch nicht wahrnehmbar. Bei Anwendung einer größeren Menge der Chromsulfatlösung war jedoch der Chromsäurenachweis ziemlich leicht durchzuführen und ich konnte bereits im Filtrat der Chromhydroxydfällung deutlich Chromsäure nachweisen. Diese Beobachtung berechtigt zu dem Schlusse, daß die Chromsäure bereits während des Filtrierens des Chromhydroxyds durch den Luftsauerstoff gebildet wird und daß sich bereits im feuchten Chromhydroxyd die Chromsäure vorfindet.

Auf Grund des Diagrammes ist es nun auch möglich, den

Beweis für den Fehler in den Chrombestimmungen zu erbringen, was auch auf physikalisch-chemischem Wege völlig gelingt.

Wie bereits oben angegeben, verläuft die Bildung von Chromichromat beim Glühen des Chromoxyds nach der Gleichung:

$$5\,Cr_2O_3 + 9\,O = 2\,Cr_2(CrO_4)_3 \qquad (1)$$

Indem man nach den Gesetzen der physikalischen Chemie jedem Stoff ein Bestreben zur chemischen Betätigung zuschreibt, muß man nicht nur dem Chromoxyd und dem Sauerstoff eine Neigung zur Vereinigung, sondern auch dem gebildeten Chromichromat eine Neigung zum Zerfall beilegen. Das Vereinigungsbestreben wird jedoch schließlich immer kleiner, die Zersetzungstendenz immer größer und schließlich kommt ein Zustand heraus, wo beide Bestrebungen gleich werden, d. h. Ausgangsmaterial und Reaktionsprodukt halten sich in unveränderter Menge nebeneinander und es handelt sich demnach um einen Gleichgewichtszustand zwischen zwei entgegengesetzten Reaktionen. Infolge dieses chemischen Gleichgewichtes ändert sich die Schreibweise obiger Formel in:

$$5\,Cr_2O_3 + 9\,O \rightleftharpoons 2\,Cr_2(CrO_4)_3 \qquad (2)$$

In weiterer Folge ist nun die Phasenregel von Gibbs heranzuziehen, nach welcher folgende Relation besteht: die Anzahl der Phasen in einem System plus den Freiheiten ist gleich der Anzahl der Bestandteile, aus dem System besteht, plus 2 oder

$$Ph + F = B + 2.$$

Nach Gleichung (2) besteht das System aus drei Phasen, einer Gas- und zwei festen Phasen, die Anzahl der Bestandteile ist 2, demnach:

$$3 + F = 2 + 2,\ \mathbf{F = 1}$$

oder das System besitzt eine Freiheit, d. h. jeder Temperatur entspricht ein bestimmter Dissoziationsdruck, bei welchem die drei im Sinne der Reaktionsgleichung aufeinander wirkenden Stoffe nebeneinander bestehen können. Nur bei einem bestimmten, von außen ausgeübten Druck, dem sog. Dissoziationsdruck besteht Gleichgewicht. Wird der äußere Druck, bei immer konstant erhaltener Temperatur, nur um ein Geringes kleiner, so sollte der Theorie nach die Reaktion von rechts nach links bis zum Verbrauch des Chromichromats vor sich gehen und umgekehrt. Wenn nun bei der Untersuchung das zu erwartende Verhalten nicht oder wenigstens

nicht klar zutage trat, so mag dies in erster Linie vielleicht auf eine äußerst geringe Reaktionsgeschwindigkeit zurückzuführen sein. Andererseits aber könnten die Verhältnisse auch in dem Sinne andere sein, als möglicherweise das Chromoxyd mit dem Chromichromat eine feste Lösung bildet; dann liegt ein nur zweiphasiges Gebilde mit zwei Freiheitsgraden vor, d. h. es kann im System sowohl die Temperatur als auch der Dissoziationsdruck eine Änderung erfahren, auf welche das System nur durch eine Verschiebung der Mengenverhältnisse antwortet. — Für diese Annahme spricht der Umstand, daß vor dem Gebläse, wo die Temperatur größeren Schwankungen unterworfen ist wie im elektrischen Ofen, schwankende Werte für Chromoxyd gefunden wurden. Ob nun in Wirklichkeit der eine oder der andere Fall zutrifft, konnte ich nicht feststellen, da es mir hierfür an Zeit gebrach. Doch hoffe ich, daß es möglich sein wird, auf Grund weiterer Beobachtungen auch diese Frage ihrer Lösung zuzuführen.

Bei Zusammenfassung der im Laufe der Gesamtarbeit gefundenen Tatsachen kann ich daher sagen, daß es auf die gewöhnliche Art der Chrombestimmung ausgeschlossen ist, einwandfreie und richtige Werte zu erhalten. Der Fehler dieser Bestimmungsart ist durch das Auftreten von Chromichromat im geglühten Chromoxyd bedingt und es gelingt nicht, dessen Bildung zu verhindern.

Kolorimetrische Bestimmung des Chroms im wässerigen Auszuge.

Ich ging nun auch daran, die Verhältnisse, wie sie im wässerigen Auszuge vorliegen, näher zu studieren, d. h. das quantitative Mengenverhältnis zwischen der Chromoxyd- und der Chromsäurekomponente festzustellen. Ich versuchte anfangs, die Chromsäure auf maßanalytischem Wege mit einer $^1/_{100}$-norm. Thiosulfatlösung zu bestimmen, doch mißlang dieser Versuch wegen der in zu geringem Maße vorhandenen Chromsäuremengen vollständig. Ich bediente mich daher der für kleine Chrommengen anwendbaren kolorimetrischen Bestimmung, wie sie von M. A. Moulin[1] vorgeschlagen und ausgearbeitet wurde.

Zur Ausführung dieser Bestimmung benötigt man eine alkoholische Diphenylcarbazidacetatlösung (2 g Diphenylcarbazid, 10 g Essigsäure und der Rest auf 100 ccm 96 %iger Alkohol) und eine

[1] *Bull. Soc. chim. de Paris* [3] **31** (1904), 295—296; *Chem. Centrbl.* **1904**, 1175.

wässerige chromsaure Lösung, von der 1 ccm einer bestimmten, jedoch beliebig zu wählenden Menge Cr entspricht, die sog. Typlösung. Das Wesen dieser Bestimmungsart besteht darin, daß das Diphenylcarbazid je nach der vorhandenen Chromsäuremenge eine verschieden tiefe Fuchsinrotfärbung der in Gesamtlösung erzeugt, welche mit Hilfe der Typlösung verglichen werden kann.

Ich brachte 1 g des erhaltenen Chromoxyds in eine Reibschale, behandelte darin mit heißem Wasser unter öfterem Zerreiben des Chromoxyds mit dem Pistill, ließ absetzen, filtrierte durch Dekantation, behandelte wieder mit heißem Wasser und wiederholte diese Operation bis zum Verschwinden der Chromsäurereaktion, was sehr langwierig und zeitraubend ist. Den auf diese Art erhaltenen wässerigen Auszug (ca. 600 ccm) brachte ich in einen Literkolben und füllte auf 1000 ccm auf. — Meine Typlösung stellte ich mir aus Kaliumbichromat (ch. r., 3 mal umkristallisiert und bei 130° getrocknet) her und wählte ihre Konzentration derart, daß 1 ccm genau 0.01 mg Cr entsprach. — Um nun die kolorimetrische Bestimmung des wässerigen Auszuges vornehmen zu können, mußten sich meine Untersuchungen nach zwei Richtungen hin erstrecken: 1. die Bestimmung des in Chromatform vorhandenen Chroms; 2. die Bestimmung des Gesamtchroms.

1. Bestimmung des Chromatchroms.

25 ccm des wässerigen Auszuges ($= {}^1/_{40}$ g Cr_2O_3) wurden in einen 100 ccm fassenden Meßzylinder gebracht und mit Wasser auf ca. 95 ccm verdünnt. Ferner wurde eine Reihe von gleich dimensionierten Meßzylindern mit verschiedenen Mengen der Typlösung (1, 2, 3 . . . ccm) beschickt und ebenfalls auf ca. 95 ccm verdünnt. Nun wurden der Reihe nach in jeden der Zylinder genau 2 ccm der alkoholischen Diphenylcarbazidacetatlösung einpipettiert, alle auf 100 ccm aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und 20 Minuten stehen gelassen (nach Moulin das Maximum für die Intensität der Färbung). Nach Ablauf dieser Zeit wurden die Färbungen untereinander anfangs mit dem bloßen Auge verglichen, um festzustellen, welcher Menge an Typlösung die zum Vergleich gebrachten 25 ccm wässerigen Auszuges beiläufig entsprechen. Um diesen Punkt genau feststellen zu können, bediente ich mich eines Wolffschen Kolorimeters. Ich fand auf diese Weise, daß meine angewandten 25 ccm einer Typlösung von 6.5 ccm entsprechen. Diese 6.5 ccm entsprechen nun

0.065 mg Cr bzw. den 25 ccm des wässerigen Auszuges und auf die Gesamteinwage von 1 g Cr_2O_3 berechnet: 2.6 mg Cr.

2. Bestimmung des Gesamtchroms.

Für diesen Versuch mußte vorerst das in Chromiform vorhandene Chrom zu Chromsäure oxydiert werden. Ich brachte daher 25 ccm wässerigen Auszuges in einen Kolben, versetzte mit 5 ccm KOH und 3 Tropfen H_2O_2, verdünnte etwas, kochte solange, bis das überschüssige H_2O_2 verjagt war, neutralisierte genau mit Essigsäure und verfuhr weiter wie oben. Ich stellte fest, daß die angewandten 25 ccm wässerigen Auszuges 8.5 ccm Typlösung entsprechen oder auf die Gesamtmenge von 1 g Cr_2O_2 berechnet: 3.4 mg Cr.

Mithin besteht zwischen dem Cr_2O_3 und der CrO_3 folgendes Verhältnis:

$$(x\,Cr_2O_3 + y\,CrO_3) : CrO_3 = 3.4 : 2.6 \text{ oder}$$
$$Cr_2O_3 : CrO_3 = 0.8 : 2.6 \quad ,,$$
$$\text{a) } 1\ Cr_2O_3 : 3.25\ CrO_3.$$

Ich wiederholte diese Versuche mehrere Male mit stets neuen Einwagen von Cr_2O_3 und fand:

		$Cr_2O_3 : CrO_3$
b)	$(Cr_2O_3 + CrO_3) : CrO_3 = 3.2 : 2.4$ . .	1 : 3
c)	$(Cr_2O_3 + CrO_3) : CrO_3 = 3.1 : 2.3$ . .	1 : 2.88
d)	$(Cr_2O_3 + CrO_3) : CrO_3 = 4.5 : 3.3$ . .	1 : 2.75
e)	$(Cr_2O_3 + CrO_3) : CrO_3 = 4.5 : 3.4$ . .	1 : 3.09
a)	. .	1 : 3.25
Mittel:		1 : 2.99 = 3

Die Versuche d) und e) stammen von einem Chromoxyd, welches nur $^1/_2$ Stunde vor dem Gebläse geglüht wurde und der Erhalt einer größeren Menge von Chromsäure stimmt auch vollkommen mit dem bereits S. 183 erbrachten Beweise überein.

Die Differenzen in den kolorimetrischen Bestimmungen erklären sich daraus, daß bald grob- bald feinkörniges Chromoxyd zur Einwage verwendet wurde, was allem Anschein nach ebenfalls von Einfluß auf die Chromsäurebildung ist. Andererseits ist es äußerst schwierig, bei der Bestimmung des Gesamtchroms die oxydierte Lösung genau zu neutralisieren, und ein einziger Tropfen Essigsäure zu viel oder zu wenig bedingt bereits einen merklichen Farbenunterschied. Wendet man wieder eine größere Menge wässerigen Aus-

zuges an, so nimmt die Lösung eine zu intensive Färbung an und läßt sich nicht kolorimetrieren.

Bisher sind in der Literatur 5 Chromichromate bekannt von folgender Zusammensetzung:

1. Cr_5O_9 ($2Cr_2O_3 . CrO_3$) oder 1 Cr_2O_3 : $^1/_2$ CrO_3
2. Cr_8O_{15} ($3Cr_2O_3 . 2CrO_3$) „ 1 Cr_2O_3 : $^2/_3$ CrO_3
3. Cr_3O_6 ($Cr_2O_3 . CrO_3$) „ 1 Cr_2O_3 : 1 CrO_3
4. Cr_5O_{12} ($Cr_2O_3 . 3CrO_3$) „ 1 Cr_2O_3 : 3 CrO_3
5. Cr_6O_{15} ($Cr_2O_3 . 4CrO_3$) „ 1 Cr_2O_3 : 4 CrO_3

Das bei meinen Versuchen gefundene Verhältnis zwischen Cr_2O_3 und CrO_3 beträgt im Mittel $1 : 2.99 = 3$, daher kommt nur das Chromichromat 4. in Betracht und mithin ist auch der Beweis erbracht, daß die fragliche Chromatverbindung ein Chromichromat von der Formel: $Cr_2(CrO_4)_3$ oder $Cr_2O_3 . 3CrO_3$ ist.

Auf dieselbe Art, wie S. 185 beschrieben, wurde die kolorimetrische Bestimmung der S. 182 angeführten wässerigen Auszüge ausgeführt.

Von d. Temperatur in °	Aufgefüllt auf in ccm	Davon verwendet zu ein. Versuch in ccm	Verbraucht Typlösg. in ccm	Entsprechend Cr in mg
100	500	100	2.0	0.10
200	500	50	5.5	0.55
275	4000	25	8.0	12.8
300	4000	25	9.5	15.2
325	4000	25	6.5	10.4
400	1000	25	3.5	1.4
500	500	25	6.5	1.3
600	500	25	6.0	1.2
700	500	25	5.5	1.1
800	500	25	5.0	1.0
900	750	50	4.5	0.675
1020	500	50	5.0	0.5

Nachdem nun der Beweis erbracht worden war, daß der konstante Fehler in den Chrombestimmungen nur in der Bildung von Chromichromat zu suchen sei, lag es nahe, festzustellen, ob es nicht möglich wäre, ihre Bildung zu verhindern. Falls es nun gelingen sollte, durch ein geeignetes Reduktionsmittel ihre Bildung hintanzuhalten, müßte die Bestimmungsart des Chroms als Chromoxyd auch der Theorie entsprechende Werte liefern. Ich nahm zuerst einen qualitativen Versuch vor, verwendete hierzu ein von früheren Bestimmungen erhaltenes Chromoxyd, brachte dieses in einen Rosetiegel und erhitzte dieses unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserstoff. Nach beendigtem Versuch — Erkaltenlassen wurde ebenfalls

im Wasserstoffstrome — behandelte ich das nun erhaltene Chromoxyd mit heißem Wasser, und in dem wässerigen Auszuge war nicht die geringste Spur von Chromsäure nachweisbar. Es war daher sämtliche Chromsäure zu Chromoxyd reduziert worden, und das erhaltene Glühprodukt stellte reines Chromoxyd vor. Mithin zog ich den Schluß, daß die Bestimmung des Chroms als Chromoxyd nun brauchbare Werte liefern müßte, was auch tatsächlich zutraf. — Demnach wäre die von mir ausgearbeitete Methode zur Bestimmung des Chroms als Chromoxyd in folgender Weise durchzuführen:

Die Lösung, in welcher sich das Chromisalz vorfindet, wird, falls zu konzentriert mit Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und mit verdünntem Ammoniak unter Vermeidung eines Überschusses gefällt. Hierauf wird absitzen gelassen, einige Male mit heißem Wasser durch Dekantation gewaschen, der Niederschlag auf das Filter gebracht, gut gewaschen, getrocknet, vom Niederschlag soviel als möglich in einen Rosetiegel gebracht, das Filter möglichst für sich allein verascht und das Ganze ca. 1 Minute bei bedecktem Tiegel geglüht, um Verluste infolge Umherspritzen des Niederschlages zu vermeiden. Dann wird der Tiegel mit einem Kippschen Apparat in Verbindung gebracht, der Niederschlag in einem mäßigen Wasserstoffstrome über kräftigem Teclubrenner zur Gewichtskonstanz geglüht, im Wasserstroffstrome erkalten gelassen und gewogen.

Liegt eine chromsaure Verbindung vor, so wird diese zuerst mit Salzsäure oder Schwefelsäure und Alkohol reduziert und weiter wie oben behandelt.

Ich ging bei diesen Versuchen sowohl von einer Chromi- als auch Chromsäureverbindung aus, verwendete im ersteren Falle eine Chromisulfatlösung, im letzteren eine Lösung von Kaliumbichromat.

Belege:

a) Chromisulfatlösung: berechnet 0.2648 g Cr_2O_3

gefunden: 1. 0.2649 g Cr_2O_3
2. 0.2648 g Cr_2O_3
3. 0.2647 g Cr_2O_3
4. 0.2648 g Cr_2O_3

Chromisulfatlösung: berechnet 0.1853 g Cr_2O_3

gefunden: 5. 0.1854 g Cr_2O_3
6. 0.1853 g Cr_2O_3
7. 0.1853 g Cr_2O_3
8. 0.1852 g Cr_2O_3

9. 0.1853 g Cr_2O_3
10. 0.1854 g Cr_2O_3
11. 0.1852 g Cr_2O_3
12. 0.1853 g Cr_2O_3

b) Lösung von Kaliumbichromat: berechnet 0.2648 g Cr_2O_3

gefunden: 1. 0.2647 g Cr_2O_3
2. 0.2649 g Cr_2O_3
3. 0.2648 g Cr_2O_3
4. 0.2648 g Cr_2O_3
5. 0.2649 g Cr_2O_3
6. 0.2648 g Cr_2O_3
7. 0.2650 g Cr_2O_3

Einwage von 0.5128 g $K_2Cr_2O_7$ = 0.2649 g Cr_2O_3, gefunden: 0.2650 g Cr_2O_3
„ „ 0.5124 g $K_2Cr_2O_7$ = 0.2647 g Cr_2O_3, „ 0.2647 g Cr_2O_3
„ „ 0.5121 g $K_2Cr_2O_7$ = 0.2646 g Cr_2O_3, „ 0.2646 g Cr_2O_3

Es stimmen demnach die nach meiner Methode gefundenen Werte mit den theoretischen vollständig überein und ist daher diese für analytische Zwecke vollkommen brauchbar.

Am Schlusse angelangt, befinde ich mich daher in der Lage, die mir eingangs gestellten und im Verlaufe der Arbeit aufgerollten Fragen beantwortet zu haben.

I. Es ist möglich, bei der Bestimmung des Chroms als Chromoxyd der Theorie entsprechende Werte zu erhalten.

II. Es entsteht bei der bisherigen Bestimmungsart ein Chromichromat, welches den steten Fehler bedingte, ist jedoch durch Anwendung eines Reduktionsmittels wie z. B. Wasserstoff zu beseitigen.

Es erübrigt mir nur noch, insbesondere dem Vorstande des unten angeführten Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. Carl Frenzel, auf dessen Veranlassung ich vorliegende Arbeit durchgeführt, für die überaus wertvollen Anregungen und Ratschläge, welche er mir im Verlaufe der Arbeit gegeben hat, sowie den Herren Professoren Dr. A. Baader und H. Walland von der k. k. Lehranstalt f. Textilindustrie in Brünn für die freundliche Förderung dieser Arbeit durch Überlassung von Apparaten und Geräten an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Brünn, Lab. f. anorg., anal. u. physikal. Chem. d. k. k. deut. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Oktober 1913.

Über das Verhalten alkalischer Ferricyankaliumlösungen.[1]

Von

G. Grube.

Mit 2 Figuren im Text.

I. Theoretisches.

Es ist eine schon lange bekannte Tatsache,[2] daß die Gewinnung des kristallisierten Ferricyankaliums aus einer stark alkalischen Lösung des Salzes, wie sie bei der technischen Darstellung[3] durch Oxydation des Ferrocyankaliums gemäß der Gleichung:

$$2\,K_4FeCy_6 + H_2O + O \rightleftarrows 2\,K_3FeCy_6 + 2\,KOH \qquad (1)$$

erhalten wird, deswegen mit Schwierigkeiten verknüpft ist, weil beim Eindampfen der alkalischen Ferricyanidlösung ein großer Teil des Ferricyanids freiwillig wieder in das Ferrocyanid übergeht. Man nahm bisher ziemlich allgemein an,[4] daß diese freiwillige Reduktion auf der Umkehrbarkeit des in Gleichung (1) wiedergegebenen Oxydationsvorganges beruhte, indem dieser bei höherer Temperatur vorwiegend im Sinne von rechts nach links unter Sauerstoffentwickelung verliefe.

Etwas komplizierter denkt sich Prudhomme[5] den Verlauf der Reaktion, indem er vermutet, daß intermediär Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, daß also ein Gleichgewicht besteht:

$$3\,K_3FeCy_6 + 2\,KOH \rightleftarrows 2\,K_4FeCy_6 + H_2O_2\,. \qquad (2)$$

Das Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd bei der Reaktion im Sinne von links nach rechts kann er allerdings nicht nachweisen; jedoch

---

[1] Aus der Dresdener Habilitationsschrift des Verfassers.

[2] Vgl. z. B. Feuerbach, Die Cyanverbindungen (Leipzig, Hartlebens Verlag), S. 202.

[3] Betreffs der Methoden zur technischen Gewinnung des Ferricyankaliums siehe die zusammenfassende Darstellung des Verfassers in der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge (Stuttgart, Enkes Verlag), Bd. XX, Heft 5—7 (1913).

[4] Vgl. z. B. Feuerbach, l. c.

[5] *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **29** (1903), 1010.

glaubt er aus der schwach alkalischen Reaktion einer Lösung, die er beim Mischen einer neutralen Ferrocyanidlösung mit einer neutralen Wasserstoffsuperoxydlösung erhält, schließen zu dürfen, daß die Reaktion im Sinne von rechts nach links verlaufen kann. Andererseits ist bekannt,[1] daß Ferricyankalium mit Wasserstoffsuperoxyd lebhaft Sauerstoff entwickelt und dabei in Ferrocyankalium übergeht nach der Gleichung:

$$2K_3FeCy_6 + H_2O_2 + 2KOH \longrightarrow 2K_4FeCy_6 + 2H_2O + O_2. \quad (3)$$

Diese Reduktion verläuft so schnell, daß man nach ihr im Kippschen Apparat aus verdünntem Wasserstoffsuperoxyd und festem Ferricyankalium Sauerstoff gewinnen kann. Daß die Reaktion (3) praktisch vollständig von links nach rechts verläuft, geht daraus hervor, daß Quincke[2] dieselbe benutzt, um das Ferricyankalium volumetrisch durch Messen des entwickelten Sauerstoffes zu bestimmen. Ein Gleichgewicht im Sinne der Gleichung (2) ist danach wenig wahrscheinlich.

Über die Frage, inwieweit die in Gleichung (1) wiedergegebene Reaktion im Sinne von rechts nach links möglich ist und über die Lage des dabei auftretenden Gleichgewichtes kann man sich, wie das von Fredenhagen[3] geschehen ist, an Hand elektromotorischer Messungen auf folgende Weise orientieren: Taucht man eine unangreifbare Elektrode in eine alkalische Ferrocyanid-Ferricyanidlösung, so ist das an der Elektrode gemessene Oxydationspotential nach Peters[4] gegeben durch

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + 0.058 \log \frac{C_{FeCy_6}'''}{C_{FeCy_6}''''}. \quad (4)$$

Taucht man andererseits eine unangreifbare Elektrode in Kalilauge, deren Alkaligehalt derselbe ist, wie der der alkalischen Ferrocyan-Ferricyanlösung und leitet an die Elektrode gasförmigen Sauerstoff von Atmosphärendruck, so wird sich an der Elektrode ein Potential einstellen, das gegeben ist durch

$$\varepsilon' = \varepsilon_0' + \frac{0.058}{4} \log \frac{C_{O_2}}{(C_{OH'})^4}. \quad (5)$$

Der Druck der Sauerstoffbeladung, welche einer in Ferrocyan-Ferricyanlösung tauchenden unangreifbaren Elektrode durch das Oxy-

[1] Kassner, *Chem. Ztg.* **13**, 1302.

[2] Nach Bertelsmann, Technologie der Cyanverbindungen (München, Oldenbourgs Verlag), 1906, S. 53.

[3] *Z. anorg. Chem.* **29**, 396.

[4] *Zeitschr. physik. Chem.* **26**, 193.

dationsmittel erteilt wird, wird nun größer als eine Atmosphäre sein, wenn ε größer, d. h. edler als ε' ist, er wird gleich einer Atmosphäre sein, wenn $\varepsilon = \varepsilon'$ ist, und er wird kleiner als eine Atmosphäre sein, wenn ε kleiner als ε' ist.

Im ersten Falle wird eine alkalische Ferrocyan-Ferricyanlösung die Tendenz haben, freiwillig Sauerstoff zu entwickeln, im letzten Falle wird durch den Elektrolyten geleiteter gasförmiger Sauerstoff imstande sein, die $FeCy_6''''$ zu $FeCy_6'''$ zu oxydieren; ist dagegen $\varepsilon = \varepsilon'$, so wird weder der eine noch der andere Vorgang stattfinden können.

Zur Aufklärung dieser Verhältnisse hat FREDENHAGEN[1] Potentialmessungen am Platin ausgeführt, indem er die Potentiale von Ferrocyanid-Ferricyanidlösungen verschiedener Alkalität mit den Potentialen des Sauerstoffes am Platin in einer reinen Alkalilösung verglich. Seinen Resultaten ist folgendes zu entnehmen: In alkalischer Lösung war im allgemeinen das Oxydationspotential von Ferrocyan-Ferricyankalilösungen edler als das der entsprechenden Sauerstoffelektroden, und zwar betrug diese Potentialdifferenz, wenn Ferrocyanid und Ferricyanid in gleicher Konzentration zugegen waren, in *n*-KOH 0.195 Volt, in 0.25-norm. KOH 0.152 Volt und in 0.025-norm. KOH 0.058 Volt. Bestand in der normal-alkalischen Lösung das Konzentrationsverhältnis $\frac{\text{Konz. Ferricyan.}}{\text{Konz. Ferrocyan.}} = \frac{10}{90}$, so betrug die Potentialdifferenz gegen die entsprechende Sauerstoffelektrode 0.139 Volt und selbst bei einem Konzentrationsverhältnis $\frac{\text{Konz. Ferricyan.}}{\text{Konz. Ferrocyan.}} = \frac{0.25}{99.75}$ war das Oxydationspotential der Eisencyanlösung noch um 0.045 Volt edler als das Sauerstoffpotential.

Man kann nun aus diesen Messungen FREDENHAGENS nicht ohne weiteres quantitative Schlüsse ziehen über die Lage des Gleichgewichtes:

$$2\,K_3FeCy_6 + 2\,KOH \rightleftarrows 2\,K_4FeCy_6 + H_2O + O$$

ziehen, weil das vom gasförmigen Sauerstoff einer in Alkalilauge tauchenden Platinelektrode erteilte Potential nicht der reversiblen Sauerstoffentwickelung entspricht, sondern einen um ca. 0.09 Volt zu niedrigen Wert aufweist, da die Elektrode gegenüber dem Sauerstoff nicht völlig unangreifbar ist und deshalb Platinoxyde das Potential bestimmen. FREDENHAGEN benutzte für die Sauerstoffelektrode in *n*-KOH den gemessenen Wert $\varepsilon_h = + 0.323$. Nimmt

[1] l. c. S. 414.

man statt dessen den thermodynamisch berechneten Wert des Sauerstoffes gegen n-KOH $\varepsilon_h = 0.41$[1] als richtig an, so ergibt sich, daß in normal-alkalischer Lösung für das Konzentrationsverhältnis $\frac{\text{Konz. Ferricyan.}}{\text{Konz. Ferrocyan.}} = \frac{10}{90}$ das Potential um 0.05 Volt edler, für das Konzentrationsverhältnis $\frac{\text{Konz. Ferricyan.}}{\text{Konz. Ferrocyan.}} = \frac{0.25}{99.75}$ dasselbe dagegen um 0.05 Volt unedler ist als das Potential der Sauerstoffelektrode. In einer normal-alkalischen Ferrocyan-Ferricyanlösung liegt also bei Zimmertemperatur die Gleichgewichtskonzentration des Ferricyanids in dem Gleichgewicht

$$2K_3FeCy_6 + 2KOH \rightleftarrows 2K_4FeCy_6 + H_2O + O$$

zwischen 10 und 0.25 % des Gesamteisencyans. Die genaue Lage des Gleichgewichtes und die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

$$K = \frac{\sqrt[4]{p_{O_2}} \cdot (FeCy_6''''')}{(FeCy_6''')(OH')}$$

aus den elektromotorischen Messungen zu berechnen, ist hier nicht angängig, weil in stärker alkalischen Lösungen das Normalpotential der Ferrocyan-Ferricyanelektrode mit dem Alkaligehalt des Elektrolyten stark ansteigt,[2] die Petersssche Formel also nicht mehr streng gilt.[3]

Jedenfalls berechtigen die Potentialmessungen Fredenhagens zu dem Schluß, daß in normal-alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur Ferricyanid dann mit Sauerstoff von Atmosphärendruck im Gleichgewicht ist, wenn es in der Lösung in kleiner Konzentration neben großen Mengen Ferrocyanid vorhanden ist. Der Umstand, daß stark alkalische Ferricyanidlösung bei Zimmertemperatur sich gar nicht oder wenig verändern, beruht auf der großen Reaktionsträgheit des Reduktionsvorganges.

2. Die kinetische Untersuchung des Reaktionsverlaufes.

Die im folgenden mitgeteilten Versuche wurden alle, um unter Bedingungen zu arbeiten, die etwa denen der Technik entsprechen,

[1] Vgl. Abhandlg. d. Bunsengesellsch. Nr. 5, S. 207 (1911).

[2] Ähnliche Beobachtungen machten kürzlich O. Sackur und W. Taegener, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **18** (1912), 718, für das Potential der Manganat-Permanganatelektrode.

[3] Daß diese Abhängigkeit des Potentials wahrscheinlich nicht auf einer Beeinflussung des Dissoziationszustandes der Lösung durch das Alkali beruht, wurde von C. Fredenhagen (l. c. S. 429) gezeigt.

bei einer Temperatur von 90° ausgeführt. Einige orientierende Vorversuche, bei denen Lösungen, die an Ferricyankalium und KOH normal waren, längere Zeit auf 90° erhitzt waren, ergaben nun das interessante Resultat, daß wohl reichliche Reduktion des Ferricyanids stattgefunden hatte, daß dagegen nur eine sehr geringe Gasentwickelung auftrat. Jedoch hatten sich in der Lösung ein Niederschlag von Eisenoxyd und größere Mengen Ammoniak gebildet, ein Zeichen dafür, daß eine Zerlegung des Eisencyankomplexes stattgefunden hatte und daß das dabei freigewordene Cyan zum Teil durch das Alkali des Elektrolyten verseift war. Aus diesen Vorversuchen geht also hervor, daß die Reaktion

$$2K_3FeCy_6 + 2KOH \rightleftharpoons 2K_4FeCy_6 + H_2O + O$$

auch bei höherer Temperatur außerordentlich träge verläuft[1] und nicht die Hauptursache der Reduktion des Ferricyankaliums bei hoher Temperatur ist.

Der Verlauf der Reduktion wurde nun quantitativ zunächst in der Weise verfolgt, daß alkalische Ferricyankaliumlösungen, die sich in Kolben mit alkalibeständigem Glase, die mit Stopfen und Steigrohr versehen waren, befanden, in einem Thermostaten bei der Temperatur $90 \pm 0.2°$ C aufbewahrt wurden und von Zeit zu Zeit der Gehalt der Lösung von Ferrocyanid und Ferricyanid titrimetrisch[2] bestimmt wurde. Ein auf diese Weise in einer 0.5-norm.-alkalischen 0.5 mol. Ferricyankaliumlösung ausgeführter Versuch (Versuch 1) ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

In der dritten Spalte der Tabelle 1 ist die mittlere Geschwindigkeit, mit welcher das Ferricyanid bei der Reaktion verschwand, in der Weise berechnet, daß der Umsatz zwischen je zwei Messungen, in g K_3FeCy_6 p. L. ausgedrückt, durch die Anzahl Minuten, die zwischen den beiden Messungen verstrichen war, dividiert wurde. In der fünften Spalte ist der durch Titration ermittelte und in der vierten Spalte wiedergegebene Ferrocyanidgehalt der Lösung in Ferricyanid umgerechnet. Addiert man die Werte der fünften

---

[1] Auch die Reaktion $2KMnO_4 + 2KOH \rightleftharpoons 2K_2MnO_4 + H_2O + O$, deren Gleichgewicht, wie O. Sackur und W. Taegener (l. c.) zeigten, ganz überwiegend auf der rechten Seite liegt, findet nach den Versuchen von K. Brand und T. E. Ramsbottom, *Journ. prakt. Chem.* **82** (1910), 334, selbst bei 100° nicht im Sinne von links nach rechts statt, wenn reines Permanganat und reines Ätzkali zur Anwendung gelangen.

[2] Nach E. Müller und O. Diefenthäler, *Z. anorg. Chem.* **67** (1910), 418.

Spalte zu denen der zweiten Spalte, so erhält man den als g K_3FeCy p. L. berechneten Gesamt-Eisencyangehalt der Lösung, der in der sechsten Spalte verzeichnet ist. Die Subtraktion der auf diese Weise erhaltenen Zahlen von der in der Ausgangslösung zur Zeit Null vorhandenen Menge Ferricyanid ergab den verseiften Anteil. In der letzten Spalte endlich ist die mittlere Geschwindigkeit der Verseifung zwischen je zwei Messungen in derselben Weise ausgerechnet, wie vorher die Reduktionsgeschwindigkeit des Ferricyanids.

Tabelle 1 (Versuch 1).

Anfangsgehalt der Lösung: 0.5-m, K_3FeCy_6 0.5-n. KOH. Temp. 90 ± 0.2° C.

Zeit nach Beginn des Versuchs	g K_3FeCy_6 p. L.	g K_3FeCy_6 p. L. pro Min. verschwund.	entsprechend g $K_4FeCy_6 \cdot 3H_2O$ p. L.	entsprechend g K_3FeCy_6 p. L.	Ges.-Eisencyangeh. der Lös. ber. als g K_3FeCy_6 p. L.	Verseift g K_3FeCy_6 p. L.	g K_3FeCy_6 p. L. pro Minute verseift
0′	165.34	0.0130					0.0013
5h 30′	160.81	0.0080					
22h 25′	152.87	0.0192	13.71	10.69	163.56	1.78	0.0021
29h 10′	145.10	0.0275	22.58	17.60	162.70	2.64	0.0004
33h 27′	138.17	0.0516	31.36	24.44	162.61	2.73	0.0066
46h 30′	97.81	0.0823	76.51	59.64	157.45	7.89	0.0102
49h 40′	82.17	0.0638	92.81	72.35	155.52	9.82	0.0012
54h 05′	65.26	0.0245	115.39	89.95	155.21	10.13	0.0001
58h 10′	59.27	0.0074	123.75	96.47	155.74(?)	9.60(?)	
70h 35′	53.76		130.03	101.35	155.11	10.22	

Der Tabelle 1 sind folgende Resultate zu entnehmen: Die Abnahme des Ferricyanidtiters der Lösung erfolgt anfangs mit mäßiger Geschwindigkeit, und zwar scheint es, als ob die Geschwindigkeit der Reduktion zunächst etwas abnimmt. In den bis zur ersten Titration verflossenen $5\,^1/_2$ Stunden verschwanden pro Minute 0.0130 g K_3FeCy_6 p. L., in den nächsten 17 Stunden dagegen nur 0.0080 g K_3FeCy_6 p. L. in der Minute. Etwa 24 Stunden nach Beginn des Versuches begann die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch größer zu werden, und sie erreichte nach etwa 48 Stunden ein Maximum, um nachher wieder abzufallen. In Figur 1 ist die Änderung des Ferricyanidgehaltes der Lösung graphisch dargestellt, indem als Ordinaten der Gehalt der Lösung von Ferricyanid, als Abszissen die Zeiten aufgetragen sind.

Die außerordentliche Zunahme der Reduktionsgeschwindigkeit ist aus der Kurve ohne Weiteres zu ersehen. Die Form der Kurve in Fig. 1 und die Zahlenresultate in Tabelle 1 deuten darauf hin, daß man es bei der freiwilligen Reduktion alkalischer Ferricyanidlösungen mit einer Autokatalyse zu tun hat, bei der es jedoch

längere Zeit dauert, bis der die Reaktion beschleunigende Katalysator in genügender Konzentration auftritt, um zur Wirksamkeit zu kommen. Besonders klar tritt der Verlauf der Reaktion zutage,

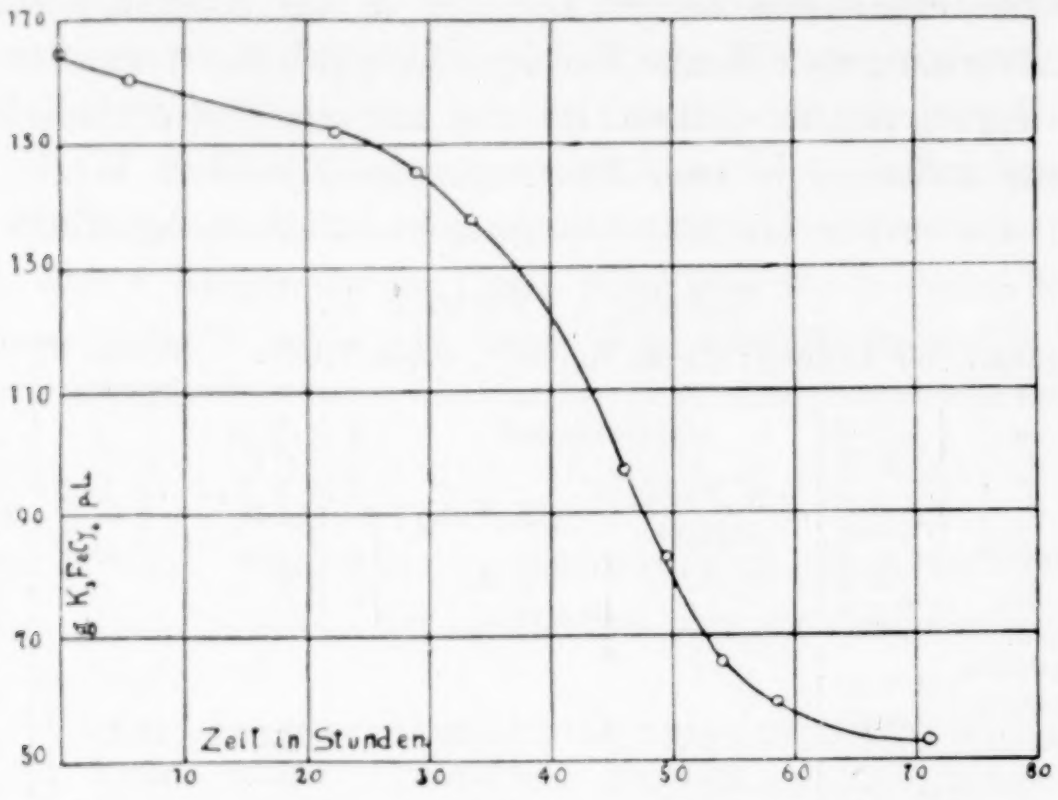


Fig. 1.

wenn man die Reaktionsgeschwindigkeitskurve zeichnet. Dieses ist in Fig. 2 geschehen, wo die in der Tabelle 1 in der vierten Spalte enthaltenen pro Minute umgesetzten Mengen Ferricyanid als Ordinaten

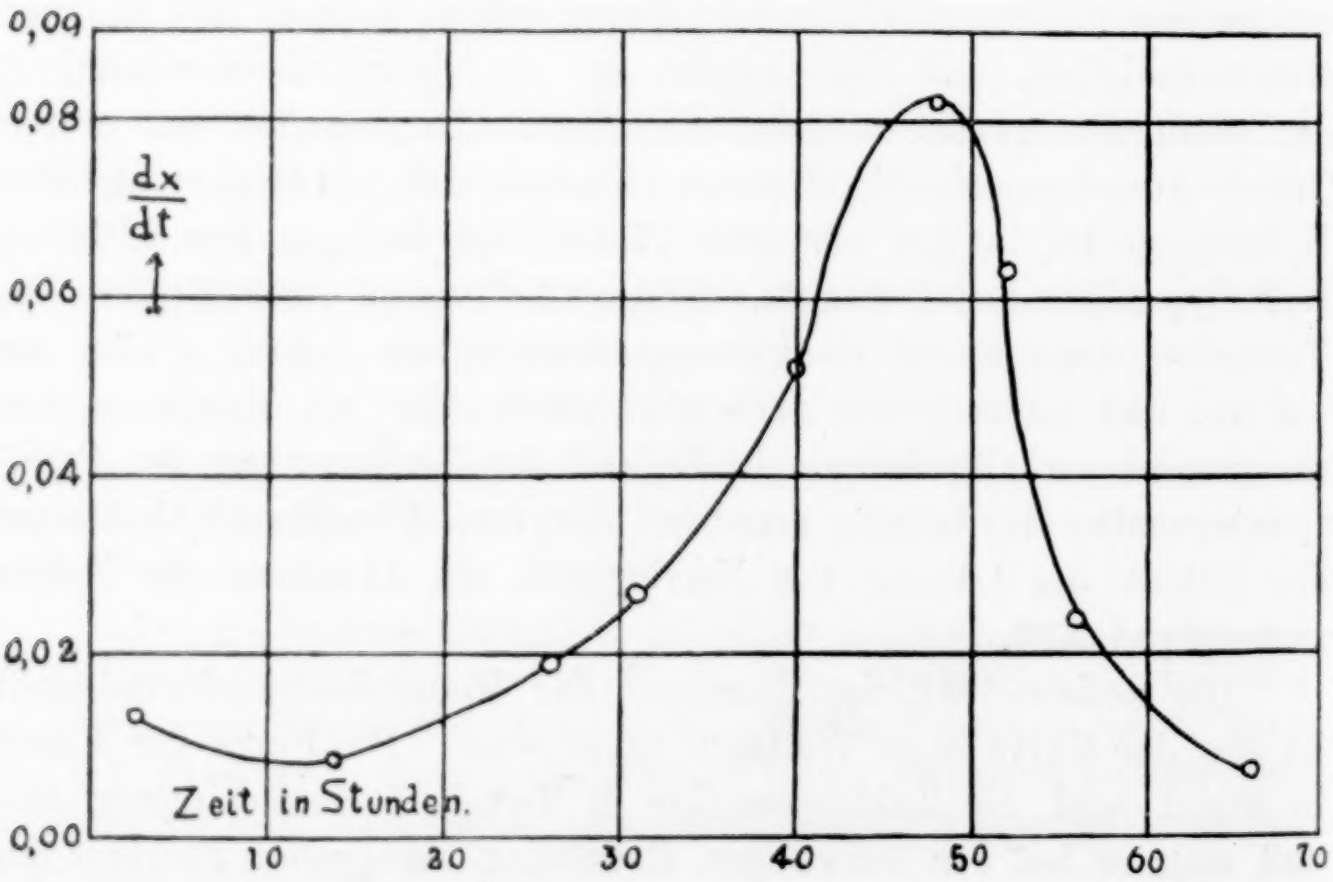


Fig. 2.

(in der Fig. 2 mit $\frac{dx}{dt}$ bezeichnet), die Zeiten als Abszissen aufgetragen sind.

In Fig. 2 sieht man deutlich, daß die Inkubationsperiode, in welcher zunächst der Katalysator gebildet wird, solange dauert, daß eine Verminderung des Umsatzes von Ferricyanid eintritt, bevor die starke Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit beginnt. Eine ganz ähnliche Kurve ergibt sich, wenn man die in Tabelle 1 in der letzten Spalte verzeichneten pro Minute verseiften Mengen Ferricyanid in gleicher Weise als Ordinaten in ein Koordinatensystem einträgt.

Um dem Wesen der bei der Verseifung einer alkalischen Ferricyanidlösung stattfindenden autokatalytischen Reaktion näherzukommen, wird es zunächst zweckmäßig sein, sich über den Reaktionsmechanismus des Verseifungsvorganges selbst klar zu werden. Man wird annehmen müssen, daß nicht der Ferricyanidkomplex als solcher der Verseifung unterliegt, sondern die Cyanionen, welche infolge des Dissoziationsgleichgewichtes:

$$FeCy_6''' \rightleftarrows Fe''' + 6\,CN'$$

in einer Ferricyanidlösung stets, wenn auch in sehr kleiner Konzentration,vorhanden sind. Man kann sich nun den Verseifungsvorgang in folgende Einzelreaktionen zerlegt denken:

$$\left.\begin{aligned} K_3FeCy_6 &\rightarrow 3\,KCN + Fe(CN)_3 \\ Fe(CN)_3 + 3\,H_2O &\rightarrow Fe(OH)_3 + 3\,HCN \\ 3\,KCN + 3\,H_2O &\rightarrow 3\,KOH + 3\,HCN \end{aligned}\right\} + \qquad (6)$$

$$\left.\begin{aligned} K_3FeCy_6 + 6\,H_2O &\rightarrow Fe(OH)_3 + 3\,KOH + 6\,HCN \\ 6\,HCN + 12\,H_2O &\rightarrow 6\,NH_3 + 6\,HCOOH \end{aligned}\right\} +$$

$$K_3FeCy_6 + 18\,H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3\,KOH + 6\,NH_3 + 6\,HCOOH$$

Es werden also, wenn 1 Mol K_3FeCy_6 verseift ist, 6 Mol HCOOH, 6 Mol NH_3 und 3 Mol KOH gebildet, d. h. der Alkaligehalt der Lösung steigt an. Die bei der Verseifung gebildete Ameisensäure kann nun, da sie ein Reduktionsmittel ist, durch das noch in der Lösung vorhandene Ferricyanid oxydiert werden nach:

$$2\,K_3FeCy_6 + HCOOK + KOH \rightarrow 2\,K_4FeCy_6 + CO_2 + H_2O. \qquad (7)$$

Zieht man Gleichung (6) und (7) zusammen, so ergibt sich als Gleichung für den Gesamtvorgang:

$$13\,K_3FeCy_6 + 6\,H_2O + 9\,KOH \rightarrow Fe(OH)_3 + 6\,NH_3 + 12\,K_4FeCy_6 + 6\,CO_2 \qquad (8)$$

Während der Gesamtreaktion nimmt also, wie sich aus Gleichung (8) ergibt, der Alkaligehalt der Lösung ab. Aus Gleichung (8) ist ferner das interessante Resultat zu entnehmen, daß bei der Verseifung von 1 Mol K_3FeCy_6 gleichzeitig 12 Mol K_3FeCy_6 zur Oxydation der dabei gebildeten Ameisensäure erforderlich sind.

Es war nun zunächst wichtig, festzustellen, mit welcher Geschwindigkeit das Ferricyankalium in alkalischer Lösung die Ameisensäure zu oxydieren vermag. Zu diesem Zwecke wurden gemischt 100 ccm 0.5-mol. K_3FeCy_6, 60 ccm 2-norm. KOH und 1 ccm Ameisensäurelösung, enthaltend 0.83 g HCOOH. Diese Mischung wurde im Thermostaten auf 90° erwärmt und die zeitliche Abnahme des Ferricyanidtiters bestimmt. Die Ergebnisse des Versuches sind in Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2 (Versuch 2).

Zeit nach Beginn des Versuches	g K_3FeCy_6 p. L.
1 Minute	101.31
30 Minuten	95.06
2 Stunden 55 „	84.21
5 „ 08 „	66.56
6 „ 15 „	58.95
8 „ 26 „	48.58
22 „ 15 „	23.16

Wie sich aus Tabelle 2 ergibt, waren nach 5 Stunden ca. 35 % und nach $22^1/_4$ Stunden 77 % des angewandten Ferricyanids reduziert. Vergleicht man hiermit den unter ähnlichen Bedingungen, aber ohne Zusatz von Ameisensäure ausgeführten Versuch 1, so sieht man, daß bei diesem nach 5 Stunden noch nicht 3 %, nach $22^1/_2$ Stunden 7.5 % des angewandten Ferricyanids reduziert waren. Die so sehr viel schnellere Reaktion des Ferricyanids in Versuch 2 beruht ohne Zweifel auf einer gleichzeitigen Oxydation der Ameisensäure. Aus Versuch 2 muß man also den Schluß ziehen, daß die in der Gleichung (8) des Gesamtvorganges angenommene Oxydation der durch die Verseifung des Ferricyanids gebildeten Ameisensäure durch weiteres Ferricyanid tatsächlich mit ziemlicher Geschwindigkeit unter den Versuchsbedingungen auch stattfinden kann.

Es wäre nun weiter die Frage zu diskutieren, wie sich das bei der Oxydation der Ameisensäure gemäß der Gleichung (7) entstehende Ferrocyanid bei den angewandten Versuchsbedingungen verhält. Dieses müßte doch ebenfalls durch das Alkali des Elektro-

lyten verseift werden, und zwar in dem Maße, als es durch das sekundäre Dissoziationsgleichgewicht

$$FeCy'''' \rightleftarrows Fe'' + 6\,CN'$$

Cyanionen zu liefern imstande ist. Denkt man sich eine Lösung, in der die Zahl der Ferrocyanionen gleich der der Ferricyanionen ist, so werden die Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Verseifungsreaktionen

$$K_3FeCy_6 + 18\,H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3\,KOH + 6\,NH_3 + 6\,HCOOH$$

$$\text{und } K_4FeCy_6 + 18\,H_2O \rightarrow Fe(OH_2) + 4\,KOH + 6\,NH_3 + 6\,HCOOH \quad (9)$$

in demselben Verhältnis zueinander stehen, wie die Konzentrationen der Cyanionen in den beiden sekundären Dissoziationsgleichgewichten

$$FeCy_6''' \rightleftarrows Fe''' + 6\,CN'$$

$$\text{und } FeCy'''' \rightleftarrows Fe'' + 6\,CN'.$$

Es wird also das komplexere der beiden Ionen in geringerem Maße verseift werden als das stärker dissoziierte. Über das Verhältnis der Komplexität des $FeCy_6'''$ zu der des $FeCy_6''''$ kann man sich nun, wie das JUST[1] und E. MÜLLER und STANISCH[2] getan haben, auf Grund von Potentialmessungen orientieren. Das Potential der Ferri-Ferroelektrode gegenüber der Normal-Kalomelektrode beträgt nach MAITLAND[3]

$$\varepsilon_c = 0.46 + 0.0591 \cdot \log \frac{(Fe''')}{(Fe'')} \text{ Volt,}$$

das der Ferricyan-Ferrocyanelektrode nach den Messungen von SCHAUM[4]

$$\varepsilon_c = 0.15 + 0.0591 \cdot \log \frac{(FeCy_6''')}{(FeCy_6'''')} \text{ Volt,}$$

wobei 0.46 und 0.16 die Werte der Normalpotentiale der betreffenden Elektrode sind. Setzt man den Wert $\varepsilon_c = 0.15$ Volt in die Potentialgleichung der Ferri-Ferroelektrode ein, so erhält man

$$0.15 = 0.46 + 0.0591 \cdot \log \frac{(Fe''')}{(Fe'')} \text{ Volt.}$$

---

[1] *Zeitschr. physik. Chem.* **63** (1908), 513.
[2] *Journ. prakt. Chem.* **79** (1909), 83.
[3] *Zeitschr. Elektrochem.* **12** (1906), 268.
[4] *Zeitschr. Elektrochem.* **5** (1899), 316.

Aus dieser Gleichung berechnet sich das Verhältnis der Konzentration der Ferriionen zu der der Ferroionen in einer Ferrocyan-Ferricyankalilösung gleicher Ionenkonzentration zu

$$\frac{(Fe^{\cdots})}{(Fe^{\cdot\cdot})} = \text{ca. } 6.10^{-6} = \text{ca. } \frac{1}{170000}.$$

Die Einzelwerte der $Fe^{\cdots}$- und $Fe^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen würde man dann berechnen können, wenn man in der Lage wäre, das Potential

$$Fe_{met.} \rightleftarrows FeCy_6''''$$

zu messen. Dieses ist jedoch nach den Versuchen von Finkelstein[1] nicht möglich, da die Eisenelektrode durch die Cyanionen der Lösung passiviert wird.

Aus den durchgeführten Rechnungen geht hervor, daß das Ferrocyanion weit stärker als das Ferricyanion sekundär dissoziiert ist. Man könnte nun die starke Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der freiwilligen Reduktion des Ferricyanids, die nach einiger Zeit eintrat, und die damit ungefähr gleichzeitig erfolgende Erhöhung der Verseifungsgeschwindigkeit darauf zurückführen, daß die aktive Masse der Cyanionen durch das entstandene Ferrocyanid sehr stark im Laufe des Versuches zunahm. Wäre dieses die Ursache der Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, so müßte auch Ferrocyankalium allein in alkalischer Lösung viel schneller verseift werden als Ferricyankalium. Die Verhältnisse in dieser Beziehung klären die folgenden drei Versuche auf, bei denen die Verseifung einer reinen Ferricyanidlösung, einer reinen Ferrocyanidlösung und die einer Lösung untersucht wurde, welche Ferrocyanid und Ferricyanid nebeneinander in gleicher molarer Konzentration enthielt. Die Menge verseiften Eisencyans wurde bei diesen Versuchen durch Bestimmung des ausgeschiedenen Eisenoxyds ermittelt, welches abfiltriert, in Salzsäure gelöst und nach Reduktion mit Schwefelwasserstoff und Vertreiben des letzteren mit Permanganat titriert wurde. Die Versuche ergaben folgende Resultate:

Versuch 3.

Es wurden gemischt 50 ccm 0.5-mol. K_3FeCy_6, 50 ccm 0.5-mol. K_4FeCy_6 und 50 ccm 2-norm. KOH. Die Ausgangslösung enthielt 8.34 g K_3FeCy_6 und 10.57 g $K_4FeCy_6.3H_2O$, entsprechend 8.28 g K_3FeCy_6. Nachdem die Lösung 15 Stunden auf 90° gehalten war, ergab die Analyse:

[1] *Zeitschr. physik. Chem.* **39** (1902), 102.

In der Lösung		0.40 g K_3FeCy_6	
	19.63 g $K_4FeCy_6.3H_2O$ =	15.30 g K_3FeCy_6	+
Im Niederschlag	0.3171 g $Fe(OH)_3$ =	0.99 g K_3FeCy_6	
		16.69 g K_3FeCy_6	
Es waren angewandt		8.34 g K_3FeCy_6	
	10.57 g $K_4FeCy_6.3H_6O$ =	8.28 g K_3FeCy_6	
		16.62 g K_3FeCy_6	

Von dem angewandten Ferricyankalium waren also durch die Reaktion verschwunden: 95.2%.

Von dem angewandten Ferrocyanid + Ferricyanid (= 16.62 g K_3FeCy_6) waren verseift: 6.0%.

Es waren also pro Minute verschwunden: 0.0088 g K_3FeCy_6.

Es waren also pro Minute verseift: 0.0011 g K_3FeCy_6.

Versuch 4.

Es wurden gemischt 100 ccm 0.5-mol. K_3FeCy_6 mit 50 ccm 2-norm. KOH. Die Ausgangslösung enthielt 16.67 g K_3FeCy_6. Nachdem die Lösung 15 Stunden auf 90° gehalten war, ergab die Analyse:

In der Lösung		16.03 g K_3FeCy_6	
	0.75 g $K_4FeCy_6.3H_2O$ =	0.59 g K_3FeCy_6	+
Im Niederschlag	0.0125 g $Fe(OH)_3$ =	0.04 g K_3FeCy_6	
		16.66 g K_3FeCy_6	
	Es waren angewandt:	16.67 g K_3FeCy_6	

Von dem angewandten Ferricyankalium waren durch die Reaktion verschwunden: 3.8%.

Von dem angewandten Ferricyankalium waren verseift: 0.24%.

Es waren also pro Minute verschwunden: 0.00071 g K_3FeCy_6.

Es waren also pro Minute verseift: 0.000044 g K_3FeCy_6.

Versuch 5.

Es wurden gemischt 100 ccm 0.5-mol. $K_4FeCy_6.3H_2O$ und 60 ccm 2-norm. KOH. Die Ausgangslösung enthielt 21.13 g $K_4FeCy_6.3H_2O$. Nachdem die Lösung 60 Stunden auf 90° erhalten war, ergab die Analyse:

In der Lösung: 20.80 g $K_4FeCy_6.3H_2O$
Im Niederschlag: 0.0867 g $Fe(OH)_3$ = 0.34 g $K_4FeCy_6.3H_2O$ +
21.14 g $K_4FeCy_6.3H_2O$
Es waren angewandt: 21.13 g $K_4FeCy_6.3H_2O$

Von dem angewandten Ferrocyankalium waren verseift: 1.6%.

Es waren also pro Minute verseift: 0.000095 g $K_4FeCy_6.3H_2O$.

Aus den Versuchen 3—5 muß man folgende wichtige Schlüsse ziehen:

Geht man von einer reinen alkalischen Ferrocyanidlösung aus, so verläuft der Verseifungsvorgang langsam und nur ca. doppelt so schnell als bei Anwendung einer reinen alkalischen Ferricyanidlösung. Dagegen ist in einer Lösung, die von vornherein Ferrocyanid und Ferricyanid in gleicher Menge enthält, die mittlere Verseifungsgeschwindigkeit ca. 25 mal größer, als in einer Ferricyanidlösung und etwe 10 mal größer als in einer Ferrocyanidlösung von annähernd derselben Konzentration. Der Umstand, daß der Eisencyanidkomplex in der Ferrocyanidlösung, welche die größte Cyanionenkonzentration aufweist, wesentlich langsamer verseift wird, als in der Ferrocyan-Ferricyanlösung, ist ein Beweis, daß der zeitliche Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion und Verseifung des Ferricyanids, der in Versuch 1 beobachtet wurde, nicht allein durch die während des Vorganges auftretende Erhöhung der Cyanionenkonzentration infolge der Bildung von Ferrocyanid veranlaßt sein kann. Es muß vielmehr noch eine andere Reaktion in der Lösung stattfinden, die wesentlich schneller verläuft als die Verseifung der Cyanionen, an welcher sowohl das Ferrocyanion, als auch das Ferricyanion teilnehmen und deren Endresultat ebenfalls eine Zerstörung des Eisencyankomplexes ist.

Es besteht nun die Möglichkeit, daß, nachdem einmal nach einiger Zeit in einer alkalischen Ferricyanidlösung durch Oxydation von Ameisensäure Ferrocyanid aufgetreten ist, dieses mit dem überschüssigen Ferricyanid in folgender Weise reagiert: Das Ferrocyanid ist zu einem kleinen Teile sekundär dissoziiert nach

$$FeCy_6'''' \rightleftarrows Fe'' + 6CN'.$$

Auf diese sekundär abgespaltenen Cyanionen wirkt das Ferricyanion oxydierend im Sinne der Gleichung:

$$2FeCy_6''' + CN' + 2OH' \rightarrow 2FeCy_6'''' + CNO' + H_2O \qquad (10)$$

und bildet Cyanationen. Dieser Oxydationsvorgang muß, wenn er die starke Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verseifung des Ferricyanids erklären soll, schneller verlaufen als die anderen bis jetzt diskutierten Reaktionen. Daß dieses der Fall ist, zeigt der folgende Versuch (Nr. 6), bei dem 100 ccm 0.5-mol.K_3FeCy_6, 60 ccm 2-norm. KOH und 25 ccm 2-norm KCN miteinander gemischt, auf 90° erhitzt und die zeitliche Veränderung des Ferricyanidtiters der Lösung bestimmt wurde. Die Resultate gibt Tabelle 3.

Tabelle 3 (Versuch 6).

Zeit nach Beginn des Versuches in Minuten	g K_3FeCy_6 p. L.
0	88.41
1	70.06
15	55.61
70	50.20

Schon 1 Minute nach Versuchsbeginn waren 20.7 % des vorhandenen Ferricyanids zur Oxydation der Cyanionen verbraucht. Hieraus geht hervor, daß der Oxydationsvorgang mit wesentlich größerer Geschwindigkeit vonstatten geht, als die Verseifung der Cyanionen. Ein Vergleich der Tabelle 3 und 2 lehrt ferner, daß die Oxydation der Cyanionen auch schneller verläuft als die Oxydation der Ameisensäure. In beiden Fällen entsprechen die angewandten Mengen Cyanid, Ameisensäure und Ferricyanid etwa den in Gleichung (7) und (10) angegebenen stöchiometrischen Verhältnissen; man kann also aus den umgesetzten Mengen Ferricyanid einen annähernden Schluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Vorgänge ziehen. Während nun bei der Oxydation der Ameisensäure nach 2 Stunden 55 Minuten noch nicht 20 % des angewandten Ferricyanids zur Oxydation verbraucht waren, war dies bei der Oxydation der Cyanionen bereits nach 1 Minute der Fall.

Durch Versuch 6 ist also der Beweis erbracht, daß das Ferricyanid unter den gegebenen Versuchsbedingungen imstande ist, mit großer Geschwindigkeit Cyanionen zu Cyanationen zu oxydieren, man ist deshalb auch zu der Annahme berechtigt, daß diese Reaktion es ist, welche den durch eine starke Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit gekennzeichneten Verlauf der Reduktion und Verseifung alkalischer Ferricyanidlösungen bei höherer Temperatur bestimmt.

Das Cyanat ist bei höherer Temperatur leicht verseifbar nach

$$HCNO + H_2O \rightarrow CO_2 + NH_3. \qquad (11)$$

Andererseits wird es sich jedoch mit dem im Elektrolyten auftretenden Ammoniak ins Gleichgewicht setzen nach der Gleichung

$$NH_4.CNO \rightleftarrows CO\begin{matrix}NH_2\\HN_2\end{matrix} \qquad (12)$$

und wird auf diese Weise in Harnstoff übergehen.

Diese nachträglichen Umwandlungen, welche das Cyanat noch erleidet, werden nun auch auf den Verlauf der Gesamtreaktion von Einfluß sein können. Verläuft nämlich die Oxydation der Cyanionen durch Ferricyanid nicht vollständig, sondern tritt ein Gleichgewicht

$$2\,FeCy_6''' + CN' + 2\,OH' \rightleftarrows 2\,FeCy_6'''' + CNO' + H_2O \qquad (13)$$

auf, so wird der Gesamtvorgang der Zersetzung des Ferricyanids um so schneller verlaufen, je schneller die Cyanationen durch ihre sekundären Reaktionen aus dem Gleichgewicht entfernt werden. Von diesem Gesichtspunkt ist es interessant, daß ein anfänglicher Ammoniakzusatz den Gesamtvorgang beschleunigt, wie sich aus Versuch 7 ergibt, welcher in Tabelle 4 wiedergegeben ist.

Tabelle 4 (Versuch 7).

Temperatur 90°. Konzentration der Ausgangslösungen.

	a	b
	114.3 g K_3FeCy_6 p. L. 11.29 g $K_4FeCy_6.3\,H_2O$ p. L. 46.25 g KOH p. L. = 0.82-n.	114.3 g K_3FeCy_6 p. L. 11.29 g $K_4FeCy_6.3\,H_2O$ p. L. 39.64 g KOH p. L. } an Gesamt- 2.00 g NH_3 p. L. } kali 0.82-n.
Zeit n. Beginn d. Versuch. in Std.	g K_3FeCy_6 p. L.	g K_3FeCy_6 p. L.
0	114.3	114.3
1	113.3	113.3
2	112.4	112.4
8	101.9	101.5
17	77.3	56.8
27	37.9	22.9

Während der Ammoniakzusatz in den Anfangsstadien der Reaktion ohne Einfluß bleibt, ist, wie man sieht, eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch das Ammoniak gegen Ende der Reaktion deutlich bemerkbar. Man kann sich den reaktionsbeschleunigenden Einfluß des Ammoniaks auf folgende Weise erklären. Das durch Oxydation der Cyanionen gebildete Cyanat wandelt sich weiter um im Sinne der Gleichungen (11) und (12), und zwar wird nach Maßgabe der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer und der Reaktionsgeschwindigkeiten der Vorgänge die eine oder die andere Reaktion den Hauptanteil des Cyanats verbrauchen. Durch den anfänglichen Zusatz von Ammoniak in der Versuchsreihe b des

Versuches 7 tritt nun ohne Zweifel eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit des Vorganges der Gleichung (12) ein, der übrigens nach Versuchen von FAWSITT[1] bei 90° im Gleichgewicht zu 94.6% im Sinne von links nach rechts verlaufen ist. Es ist also möglich, daß durch Ammoniakzusatz zu einer alkalischen Ferricyanidlösung die sekundäre Umwandlung des bei der Zersetzung des Eisencyankomplexes gebildeten Cyanats beschleunigt wird. Da diese Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der Cyanatumwandlung nun auch die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges im positiven Sinne beeinflußt, ist es nicht unwahrscheinlich, daß der Vorgang (13) zu einem Gleichgewicht führt. Ist dieses der Fall, so wird der beschleunigende Einfluß des Ammoniaks auf den Gesamtvorgang erst hervortreten, wenn die unter den Versuchsbedingungen dem Gleichgewicht entsprechende Cyanatkonzentration in der Lösung erreicht ist. Aus dieser Erwägung heraus erscheint es auch plausibel, daß in Versuch 7 während der ersten 8 Stunden die Reaktionsgeschwindigkeit des Gesamtvorganges durch den Ammoniakzusatz nicht beeinflußt wurde, weil hier wahrscheinlich die dem Gleichgewicht (13) entsprechende Cyanatkonzentration noch nicht erreicht war.

3. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Betrachten wir nochmals zusammenfassend die Ergebnisse der vorstehenden Versuche, so ergeben diese zunächst, daß die Reaktion:

$$2K_3FeCy_6 + 2KOH \rightleftarrows 2K_4FeCy_6 + H_2O + O$$

bei der Zersetzung alkalischer Ferricyanidlösungen nur eine untergeordnete Rolle spielt. Der Zersetzungsvorgang ist vielmehr dadurch gekennzeichnet, daß ein kleiner Teil der in der Lösung vorhandenen Eisencyanionen verseift wird und gleichzeitig der größte Teil der Ferricyanionen der Lösung in Ferrocyanionen übergeht. Die Reaktionsgeschwindigkeitskurve des Zersetzungsvorganges zeigt den typischen Verlauf einer Autokatalyse, und zwar für beide Vorgänge, sowohl für die Verseifung wie für die Reduktion der Ferricyanionen zu Ferrocyanionen. Es bestanden zwei Möglichkeiten, diesen Tatbestand zu erklären:

Nach der einen wurde zunächst ein kleiner Bruchteil des Ferricyanids verseift nach der Gleichung

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **41** (1902), 601; vgl. auch WALKER und HAMBLY, *Journ. chem. Soc. London* **67** (1895), 746 und WALKER, *Zeitschr. phys. Chem.* **42** (1902), 207.

$$K_3FeCy_6 + 18H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3KOH + 6NH_3 + 6HCOOH$$

und die bei der Verseifung entstandenen 6 Molekeln Ameisensäure durch überschüssiges Ferricyanid oxydiert nach der Gleichung:

$$12K_3FeCy_6 + 6HCOOK + 6KOH \longrightarrow 12K_4FeCy_6 + 6CO_2 + CH_2O.$$

Unter der Voraussetzung dieses Reaktionsverlaufes war der starke zeitliche Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit zurückzuführen auf das starke Anwachsen der durch sekundäre Dissoziation des Eisencyankomplexes in der Lösung vorhandenen Cyanionenkonzentration, welches dadurch bedingt wurde, daß das während der Reaktion reichlich gebildete $FeCy_6''''$ wesentlich stärker sekundär dissoziiert ist als $FeCy_6'''$.

Eine zweite Möglichkeit, den Reaktionsverlauf zu erklären, ergab sich aus der Fähigkeit des Ferricyans, Cyanionen zu oxydieren gemäß der Gleichung:

$$2FeCy_6''' + CN' + 2OH' \rightleftarrows 2FeCy_6'''' + CNO' + H_2O.$$

Wurde nun, sei es durch die Oxydation der nach obigem Verseifungsvorgange auftretenden Ameisensäure, sei es durch die Oxydation der Cyanionen des einen Ferricyanidions durch ein anderes, Ferrocyanion gebildet, so stieg die Konzentration der Cyanionen der Lösung stark an und damit waren auch die Bedingungen für ein schnelles Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit des Gesamtvorganges gegeben. Das durch den Oxydationsvorgang gebildete Cyanat konnte nun seinerseits nach Gleichung (11) zu Ammoniak und Kohlensäure verseift werden oder auch nach Gleichung (12) zunächst in Harnstoff übergehen, der dann nach der Gleichung

$$CO\begin{<}{NH_2}{NH_2} + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2NH_3$$

zu Ammoniak und Kohlensäure verseift werden konnte.

Das Endprodukt ist bei beiden Reaktionen dasselbe. Es entstehen, wenn ein $FeCy_6'''$ verseift wird 12 Mol. K_4FeCy_6, 6 Mol. Ammoniak und 6 Mol. Kohlensäure.

Durch die geschilderten Versuche wurde nun dargetan, daß die verschiedenen zur Erklärung herangezogenen Reaktionen unter den Versuchsbedingungen auch tatsächlich stattfinden können. Sowohl eine direkte Verseifung der Cyanionen und eine Oxydation der dabei gebildeten Ameisensäure, als auch eine Oxydation der Cyanionen ist möglich. Daß jedoch das zweite der besprochenen Reaktions-

schemata bei der Zersetzung alkalischer Ferricyanidlösungen den Reaktionsverlauf vorwiegend bestimmen muß, ergab sich aus der Beobachtung der Geschwindigkeit der Einzelvorgänge. Es wurde gefunden, daß in einer alkalischen Lösung, die nur Ferrocyanid enthielt, die Verseifung wesentlich langsamer stattfindet als in einer Lösung, die außerdem Ferricyanid enthält. Es wurde ferner festgestellt, daß das Ferricyanid imstande ist, mit großer Geschwindigkeit Cyanionen zu oxydieren. Da also die Verseifung der Cyanionen ein langsam verlaufender, deren Oxydation durch Ferricyanid aber ein schnell verlaufender Vorgang ist, so wird man zu der Annahme gezwungen, daß die Oxydation der Cyanionen der den Verlauf der Zersetzung alkalischer Ferricyanidlösungen bestimmende Vorgang ist. Als Ursache für den starken Anstieg der Zersetzungsgeschwindigkeit, also als den Autokatalysator, hat man dann das während der Reaktion auftretende Ferrocyanid anzusehen, dessen Wirkung darin besteht, daß es die aktive Masse der an der Reaktion teilnehmenden Cyanionen außerordentlich erhöht.

4. Resultate der Arbeit.

1. Die Geschwindigkeit der freiwilligen Reduktion alkalischer Ferricyankaliumlösungen nimmt mit der Zeit zu. Der Vorgang verläuft wie eine Autokatalyse. Bei der Reaktion wird ein kleiner Teil der Eisencyanionen verseift, daneben findet reichliche Reduktion des Ferricyanids zu Ferrocyanid statt.

2. Die die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges bestimmende Reaktion besteht in einer Oxydation der durch sekundäre Dissoziation von Ferro- und Ferricyanionen in der Lösung vorhandenen Cyanionen zu Cyanationen durch überschüssiges Ferricyanid.

3. Der die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges steigernde Autokatalysator ist das während der Reaktion auftretende Ferrocyanid, indem dieses, da es stärker sekundär dissoziiert ist, als Ferricyanid, die Konzentration der Cyanionen in der Lösung und damit auch ihre Oxydationsgeschwindigkeit beträchtlich erhöht.

4. Demgemäß steigert der Zusatz von Ferrocyanid zu einer alkalischen Ferricyanidlösung deren Zersetzungsgeschwindigkeit ganz erheblich.

Dresden, Laboratorium für Elektrochem u. physik. Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Oktober 1913.

Ferrocyanide und Quecksilbercyanid.

Von

D. Strömholm.

In der Literatur gibt es eine alte Angabe von Kane[1] über ein Additionsprodukt von Ferrocyankalium und Quecksilbercyanid, $K_4Fe(CN)_6.3\,Hg(CN)_2.4\,H_2O$. Diese Verbindung steht völlig isoliert und Versuche zur Darstellung von analogen Körpern wären daher von Interesse. Ich habe nun Additionsprodukte einer beträchtlichen Menge von Ferrocyaniden mit Quecksilbercyanid dargestellt.

Von 10 Ferrocyaniden habe ich hierhergehörende Verbindungen bekommen, und zwar von folgenden Typen (mit oder ohne Kristallwasser):

$Me_4Fe(CN)_6 : Hg(CN)_2 = 1 : 2$. 2 Repräsentanten, Me = $(CH_3)H_3N$ und $(C_2H_5)_2H_2N$.

$Me_4Fe(CN)_6 : Hg(CN)_2 = 1 : 3$. 7 Repräsentanten, Me = K, Rb, NH_4, $(CH_3)_4N$, $(CH_3)_3S$, $(CH_3)_2H_2N$ und $(C_2H_5)H_3N$.

$Me_4Fe(CN)_6 : Hg(CN)_2 < 1 : 3$. Ähnliche Verbindungen sind bei Triäthylammonium sicher, bei Tetramethylammonium wahrscheinlich vorhanden.

Im allgemeinen ist bei jedem Ferrocyanid nur eine einzige hierhergehörende Verbindung aufgefunden. Bei Triäthylammoniumferrocyanid deutet jedoch die Schwierigkeit, Substanzen von konstanter Zusammensetzung zu bekommen, darauf, daß zwei verschiedene Verbindungen von ziemlich gleicher Löslichkeit sich ausscheiden, bei Tetramethylammonium wird neben der gewöhnlichen Verbindung vom Typus 1 : 3 auch eine unbeständige Verbindung beobachtet. Sonst wurde niemals mehr als eine Verbindung bekommen, auch wenn die Bedingungen innerhalb weiter Grenzen variiert wurden.

Im Aussehen und Habitus sind die Additionsprodukte den Ferrocyaniden selbst ziemlich ähnlich.

Von Ferricyankalium ist keine ähnliche Verbindung erhalten worden.

---

[1] *Journ. prakt. Chem.* **19** (1840), 405.

Die Ferrocyanide, mit Ausnahme des Kaliumsalzes, sind aus reiner Ferrocyanwasserstoffsäure und reiner, ein wenig überschüssiger Basis bereitet, die Lösungen dann auf gelinde erhitztem Wasserbade verdunstet, bis dann das Salz durch Alkohol ausgefällt werden konnte. Das Triäthylammoniumsalz wurde nur als Sirup bekommen.

Die Darstellungsmethoden der Additionsprodukte variieren natürlich nach den Löslichkeitsverhältnissen. Die schwerlöslichsten, die Kalium- und Rubidiumverbindungen haben ein großes Existenzgebiet, viele andere sind noch aus theoretischen Lösungen erhaltbar, in anderen Fällen müssen Lösungen mit überschüssigem Ferrocyanid benutzt werden. Ziemlich extrem sind die Verhältnisse bei Triäthylammonium, wo hierhergehörende Körper nur aus sirupdicken Lösungen mit sehr großem Überschuß an Ferrocyanid kristallisieren. Bei Tetraäthylammonium sind die Verhältnisse noch ungünstiger, und mit den verwendeten, ziemlich kleinen Substanzmengen konnte keine mit freiem $Hg(CN)_2$ unbemengte Ausscheidung erzielt werden. Bei Calcium existiert eine hierhergehörende Verbindung, welche aus sehr konzentrierten Lösungen mit sehr großem Überschuß an Ferrocyanid kristallisierte, aber ihr Existenzgebiet ist ganz klein, und es ist daher nicht ausgeschlossen, daß das habituell ähnliche freie Ferrocyanid mit ausgeschieden war; die Analysen, welche einigermaßen auf die Formel $Ca_2Fe(CN)_6.Hg(CN)_2.12\,H_2O$ stimmten, werden daher nicht mitgeteilt. Bei Natrium endlich schieden sich Ferrocyanid und $Hg(CN)_2$ unverbunden aus.

Bei den Analysen wurde die Substanz in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure versetzt, nach dem Ausfällen des Quecksilbers als HgS wurde das Filtrat verdunstet, die Schwefelsäure größtenteils abgeraucht, im Rückstande Fe und eventuell Alkalien bestimmt. Weil einige von den Basen schwerlösliche saure Ferrocyanide geben, so wurde in manchen Fällen konstatiert, daß das Schwefelquecksilber nichts zur Ammoniakflüssigkeit abgab und beim Abrauchen nur ganz minimale Mengen Eisenoxyd zurückließ.

Kaliumverbindung.

$$K_4Fe(CN)_6.3\,Hg(CN)_2.4\,H_2O.$$

Die Analysenresultate von Kane[1] habe ich bestätigt gefunden. So gab eine Probe, aus theoretischer Lösung kristallisiert, folgende Werte.

[1] l. c.

1.0470 g verloren bei 105° 0.0625 g H_2O, gaben 0.6106 g HgS und 0.0704 g Fe_2O_3.

Berechnet:		Gefunden:
Hg	50.17	50.27
Fe	4.68	4.71
H_2O	6.02	5.98

Das Existenzgebiet ist, wie folgende Versuche zeigen, bedeutend.

4 g $K_4Fe(CN)_6$ aq und 12 g $Hg(CN)_2$ (1 : 5) wurden in 100 ccm H_2O gelöst, die ausgeschiedenen Kristalle wurden analysiert. 2.7043 g verloren im Trockenschranke 0.1608 g H_2O (= 5.95% H_2O). 0.8144 g gaben 0.4771 g HgS (= 50.50% Hg). — 4 g Blutlaugensalz und 5 g $Hg(CN)_2$ (1 : 2) in 30 ccm H_2O gaben Verbindung mit 5.97% H_2O und 50.33% Hg. — 6 g Blutlaugensalz und 4 g $Hg(CN)_2$ (1 : 1) in 30 ccm H_2O. Die Kristalle wurden analysiert. 1.5463 g verloren 0.0915 g H_2O (= 5.92% H_2O). 0.7068 g gaben 0.4117 g HgS (= 50.21% Hg). Aus der Mutterlauge schied sich Ferrocyankalium aus. — Es wurde also immer nur diese Verbindung bekommen, keine andere hierhergehörende Verbindung wurde angetroffen.

Rubidiumverbindung.

$Rb_4Fe(CN)_6 . 3\,Hg(CN)_2 . 4\,H_2O$.

5 g Ferrocyanid und 12 g $Hg(CN)_2$ (1 : 6) in 80 ccm H_2O Analyse auf die ausgeschiedenen Kristalle. 0.9418 g verloren bei 100° 0.0471 g H_2O (= 5.00% H_2O), gaben 0.4817 g HgS (= 44.09% Hg) und 0.0547 g Fe_2O_3 (= 4.07% Fe).

Aus der Mutterlauge schießt zuerst dieselbe Verbindung (mit 44.56% Hg) dann $Hg(CN)_2$ an.

5 g Ferrocyanid und 3 g $Hg(CN)_2$ (1 : 1.5) in 20 ccm H_2O. Es fielen kleine hexagonale Kristalle aus. Analyse: 1.0574 g verloren im Luftbade 0.0540 g H_2O (= 5.11% H_2O), gaben 0.5370 g HgS (= 43,78% Hg) und 0.0615 g Fe_2O_3 (= 4.07% Fe). Aus der Mutterlauge wurde mehr von derselben Verbindung erhalten.

Berechnet:		Gefunden:	
Hg	43.42	44.09	43.78
Fe	4.05	4.07	4.07
H_2O	5.21	5.00	5.11

Daß die gefundenen Hg-Werte zu hoch sind, beruht darauf, daß das Rubidiumsalz kaliumhaltig war; die Rubidiumbestimmungen gaben einen Minderwert von über 1%. Umkristallisierung besserte hieran nichts; in der Tat ist auch die Rubidiumverbindung leichtlöslicher als die Kaliumverbindung.

Ammoniumverbindung.

$(NH_4)_4Fe(CN)_6 . 3\,Hg(CN)_2 . 2\,H_2O$.

Aus einer Auflösung von 4 g Ferrocyanid und 4 g $Hg(CN)_2$ (1 : 1.5) in 13 ccm H_2O schieden sich Kristalle aus. Analyse: 0.8456 g verloren bei 85° (bis zu beinahe Gewichtskonstanz) 0.0289 g H_2O (welches an der Luft bei Raumtemperatur beinahe vollständig wieder aufgenommen wurde), gaben 0.5470 g HgS und 0.0635 g Fe_2O_3.

Berechnet:	Gefunden:
Hg 55.76	55.77
Fe 5.21	5.26
H_2O 3.35	3.42

Bei einigen anderen Versuchen wurde ein Fabrikpräparat benutzt, welches sich als stark kaliumhaltig erwies. Hierbei wurden übrigens, wiewohl die Ausgangslösungen ziemlich variiert wurden, nur Substanzen von demselben Verbindungstypus erhalten. Bemerkenswert ist, daß die erhaltenen isomorphen Mischungen von Kalium- und Ammoniumverbindung, wiewohl sie auf 1 K mehr als $4\,NH_4$ enthielten, jedoch den Wassergehalt der Kaliumverbindung, $4\,H_2O$, nicht denjenigen der Ammoniumverbindung, $2\,H_2O$, zeigten. So verloren 1.0734 g bei 65° 0.0674 g H_2O (= 6.28% H_2O) (wurde bei Raumtemperatur nur teilweise wieder aufgenommen), gaben 0.6634 g HgS (= 53.28% Hg), 0.0765 g Fe_2O_3 (= 4.99% Fe) und 0.0592 g K_2SO_4 (= 2.48% K). Diese Werte stimmen auf $K_{0.72}NH_{4\,3.28}Fe(CN)_6 . 3\,Hg(CN)_2 . 4\,H_2O$, welche Formel 53.24% Hg, 4.97% Fe, 2.49% K und 6.39% H_2O verlangt.

Tetramethylammoniumverbindungen.

$[(CH_3)_4N]_4Fe(CN)_6 . 3\,Hg(CN)_2$.

4 g Ferrocyanid (mit 5—6 Mol. H_2O) und 5.3 g $Hg(CN)_2$ (1 : 3) wurden in 20 ccm H_2O gelöst. Die Lösung wurde bei schnellem Abkühlen trübe, bei langsamem Erkalten schieden sich kleine Kristallkörner aus, die Ausscheidung sah unter dem Mikroskop völlig homogen aus (Analyse I). — 4 g Ferrocyanid und 2.5 g $Hg(CN)_2$

(1 : 1.5) in 12 ccm H_2O; es wurden dieselben Kristallkörner bekommen (Analyse II). Aus der Mutterlauge wurden mehrere Ausscheidungen von denselben Kristallkörnern erhalten, nur als sie beinahe eingetrocknet war, erschienen auch unregelmäßige gelbe Kristallblätter, wohl Ferrocyanid.

Analysen I. 0.7869 g gaben 0.4355 g HgS (= 47.71% Hg) und 0.0495 g Fe_2O_3 (= 4.40% Fe). 0.9747 g gaben beim Glühen 0.0627 g Fe_2O_3 (= 4.50% Fe).

II. 1.1855 g gaben 0.6500 g HgS (= 47.26% Hg).

	Berechnet:	Gefunden:	
Hg	47.47	47.71	47.26
Fe	4.43	4.40	4.50

Wenn Tropfen von Lösungen 1 : 3 unter dem Mikroskop verdunsteten, bemerkte ich in einigen Fällen neben den Kristallkörnern der soeben beschriebenen Verbindung auch einige längere gelbe Kristalle. Der mehr gesättigten Farbe wegen vermutete ich zuerst eine niedere Verbindung; die Farbe kann ja doch auf der Dicke der Kristalle beruhen, und aus einer Lösung mit weniger als $3Hg(CN)_2$ auf 1 Ferrocyanid bekam ich, wie gesagt, nur das gewöhnliche Salz (und zuletzt Ferrocyanid). Aus Lösungen mit mehr als 3 Mol. $Hg(CN)_2$ bekam ich dagegen neben dem gewöhnlichen Salz und freiem $Hg(CN)_2$ bisweilen auch die langen gelben Kristalle. Dies deutet darauf, daß diese eine Verbindung Ferrocyanid : $Hg(CN)_2 < 1 : 3$ darstellen. Es ist nicht gelungen, eine homogene Ausscheidung von diesen Kristallen zu bekommen; wenn die Verbindung überhaupt ein Stabilitätsgebiet besitzt, dürfte es ganz klein sein.

Trimethylsulfinverbindung.

$[(CH_3)_3S]_4Fe(CN)_6.3Hg(CN)_2$.

4 g Ferrocyanid und 4 g $Hg(CN)_2$ in 16 ccm H_2O; die Verbindung ähnelt der Tetramethylammoniumverbindung sehr.

Analyse: 0.9858 g gaben 0.5391 g HgS (= 47.14% Hg) und 0.0627 g Fe_2O_3 (= 4.45% Fe).

Aus der Mutterlauge wurde dieselbe Verbindung bekommen. 0.4204 g gaben beim Glühen 0.0264 g Fe_2O_3 (= 4.40% Fe).

	Berechnet:	Gefunden:	
Hg	47.02	47.14	
Fe	4.39	4.45	4.40

Triäthylammoniumverbindungen.

Wenn Lösungen, welche Quecksilbercyanid und viel Ferrocyanid enthielten, im Exsikkator verdunsteten, schied sich im allgemeinen $Hg(CN)_2$ aus, aber wenn die Lösung sehr konzentriert geworden, wurden Ausscheidungen bekommen, welche als große gelbe Kristalle oder auch als Kristallkörner erschienen, und welche sich unter dem Mikroskop frei von freiem $Hg(CN)_2$ erwiesen. Die Analysen gaben jedoch wechselnde Resultate, was darauf deutet, daß zwei Salze von verschiedenen Typen aber von ähnlichem Habitus und ziemlich gleicher Löslichkeit sich ausschieden. Einige Analysen mögen beigelegt werden. Ein Präparat gab 55.09 % Hg, ein anderes 52.20 % Hg und 2.99 % Fe, ein anderes 53.16 % Hg, ein anderes 54.37 % Hg und 2.84 % Fe. Bei 80° ging neben dem Wasser auch ein wenig Amin weg, im Exsikkator verlor eine Probe (mit 54.37 % Hg) 1.70 % H_2O. Es berechnet sich für $[(C_2H_5)_3HN]_4Fe(CN)_6 . 5Hg(CN)_2 . 2H_2O$: 52.19 % Hg, 2.92 % Fe, 1.88 % H_2O, dagegen für $[(C_2H_5)_3HN]_4Fe(CN)_6 . 6Hg(CN)_2 . 2H_2O$: 55.35 % Hg, 2.58 % Fe, 1.66 % H_2O. Da in dem Gemenge neben einem quecksilberärmeren Bestandteil ein Bestandteil vorhanden sein muß, dessen Quecksilbergehalt nicht kleiner als der höchst gefundene Quecksilbergehalt ist, so ist also die Formel mit $5Hg(CN)_2$ unmöglich, diejenige mit 6 Hg(CN) dagegen möglich. Sicher läßt sich sagen, daß die Formel mehr $Hg(CN)_2$ als der sonst so gewöhnliche Typus 1 Ferrocyanid. $3Hg(CN)_2$ anzeigen muß.

Dimethylammoniumverbindung.

$[(CH_3)_2H_2N]_4Fe(CN)_6 . 3Hg(CN)_2$.

Aus einer Lösung von 3.5 g Ferrocyanid und 4.5 g $Hg(CN)_2$ (1 : 2) in 25 ccm H_2O schied sich eine homogene Kristallmasse von rechtwinkeligen Tafeln aus (Analyse I), aus der Mutterlauge eine neue Kristallisation von denselben Kristallen (Analyse II). Eine quecksilberreichere Verbindung wurde nicht erhalten.

Analysen I: 1.1493 g gaben 0.6955 g HgS (= 52.17 % Hg) und 0.0800 g Fe_2O_3 (= 4.87 % Fe).

II. 0.5707 g gaben bei Glühen 0.0392 g Fe_2O_3 (= 4.81 % Fe).

Berechnet:	Gefunden:
Hg 52.08	52.17
Fe 4.86	4.87 4.81.

Diäthylammoniumverbindung.

$[(C_2H_5)_2H_2N]_4Fe(CN)_6 . 2Hg(CN)_2 . 2H_2O.$

Aus einer Lösung von 9 g Ferrocyanid und 4 g $Hg(CN)_2$ (1 : 1) in 10 ccm H_2O schieden sich ziemlich große Kristalle ohne Beimischung von $Hg(CN)_2$ aus.

Analyse: 0.8437 g gaben 0.3731 g HgS und 0.0648 g Fe_2O_3. 1.3655 g verloren im Exsikkator 0.0474 g H_2O; hiervon ging die erste Hälfte schnell, die zweite langsam. Bei 80° tritt beginnende Zersetzung ein.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	38.17	38.12
Fe	5.34	5.38
H_2O	3.44	3.47

Monomethylammoniumverbindung.

$[(CH_3)H_3N]_4Fe(CN)_6 . 2Hg(CN)_2 . 4H_2O.$

Aus einer Lösung von 6 g Ferrocyanid und 4.5 g $Hg(CN)_2$ (1 : 1) in 16 ccm H_2O schied sich eine homogene Masse von Kristallkörnern aus (Analyse). Aus der Mutterlauge kristallisierten große quecksilberfreie Kristalle, also Ferrocyanid aus. Eine quecksilberreichere Verbindung konnte nicht erhalten werden.

Analyse: 0.6279 g verloren bei 100° 0.0527 g H_2O (jedoch unter beginnender Zersetzung), gaben 0.3188 g HgS und 0.0546 g Fe_2O_3.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	43.67	43.77
Fe	6.11	6.09
H_2O	7.86	(8.39)

Monoäthylammoniumverbindung.

$[(C_2H_5)H_3N]_4Fe(CN)_6 . 3Hg(CN)_2.$

Rechtwinkelige Tafeln, teils aus einer Lösung von 5 g Ferrocyanid und 3 g $Hg(CN)_2$ (1 : 1) in 16 ccm H_2O (Analyse I), teils aus der Mutterlauge (Analyse II), teils aus einer Lösung von 3.5 g Ferrocyanid und 3.5 g $Hg(CN)_2$ in 15 ccm H_2O (Analyse III) bekommen.

Analysen I: 0.7907 g gaben 0.4772 g HgS (= 52.03 % Hg) und 0.0551 g Fe_2O_3 (= 4.88 % Fe).

II. 0.5072 g gaben bei Glühen 0.0348 g Fe_2O_3 (= 4.80 % Fe).

III. 0.6594 g gaben 0.3994 g HgS (= 52.21 % Hg) und 0.0470 g Fe_2O_3 (= 4.99 % Fe).

	Berechnet:	Gefunden:		
Hg	52.08	52.03	52.21	
Fe	4.86	4.88	4.80	4.99

Betreffend diese Verbindungen ist eine Tatsache sehr auffallend, nämlich die hervorragende Rolle des Verbindungstypus $Me_4Fe(CN)_6 . 3Hg(CN)_2$. Er ist kein Grenztypus, da quecksilberreichere Typen vertreten sind, aber er ist sowohl gegen niedere wie gegen höhere Typen unzweifelhaft begünstigt. Noch schlagender wird diese Begünstigung, wenn man die einzige andere bekannte Reihe von Additionsprodukten hoher Typen von Metallhaloiden betrachtet, nämlich die Additionsprodukte von $HgCl_2$ zu $MeHgCl_3$, welche ich untersucht habe.[1] Diese Reihe, mit $MeCl.HgCl_2$ beginnend, endigt mit dem Grenztypus $MeCl.6HgCl_2$; diese beiden Endglieder sind sehr begünstigt. Von den zwischenliegenden Typen nimmt keiner eine besondere Stellung ein, sondern sie werden in der Reihe $RCl.2HgCl_2$; $RCl.3HgCl_2$; RCl. 4 u. $5HgCl_2$ immer seltener vertreten. In der hier untersuchten Reihe nimmt dagegen ein in der Mitte liegendes Glied, $Me_4Fe(CN)_6$, $3Hg(CN)_2$ eine deutliche Sonderstellung ein. Die zwei Reihen sollen sicherlich durch prinzipiell verschiedene Konstitutionsformeln beschrieben werden.

Für die Verbindungen $Me_4Fe(CN)_6 . n\ Hg(CN)_2$ ist offenbar eine solche Formulierung zu wählen, daß der Typus mit $3Hg(CN)_2$ eine Sonderstellung bekommen kann, was wahrscheinlich so geschehen soll, daß er eine besonders symmetrische Formel bekommt. Ich will hier von diesem Gesichtspunkte aus nur eine einzige Formulierungsweise betrachten, welche mir als die bei dem jetzigen Stand der Komplexchemie am nächsten liegende erscheint. Für die sogenannten komplexen Säuren fängt die Auffassung an Eingang zu gewinnen, daß bei den Sauerstoffatomen des Anions Moleküle eines Säureanhydrids gebunden sind, so wäre z. B. in $Me_5JO_6 . 6MoO_3$ das komplexe Anion $J[OMoO_3]_6$ anzunehmen. Eine analoge Auffassung würde hier dazu führen, daß das Ferrocyananion $Fe(CN)_6$ bei den CN-Gruppen die $Hg(CN)_2$-Moleküle addiert hatte. Wenn jede CN-Gruppe des Ferrocyanions $1Hg(CN)_2$ addierte, würde man ein komplexes

---

[1] *Journ. prakt. Chem.* [2] **66** (1902), 423 und 517.

Anion $Fe[Hg(CN)_3]_6$ bekommen; daß ein ähnlicher Typus vielleicht vertreten ist, haben wir gesehen, begünstigt erscheint er jedenfalls nicht. Zu einer symmetrischen Formel für den Typus $Me_4Fe(CN)_6 . 3Hg(CN)_2$ kann man leicht in der Weise kommen, daß man annimmt, daß je zwei CN-Gruppen des Ferrocyananions ein Molekül $Hg(CN)_2$ addieren; der komplexe Anion $Fe(CN)_6 . 3Hg(CN)_2$ wäre dann $Fe[Hg(CN)_4]_3$ zu schreiben; ringsum das zentrale Fe-Atom wären dann je zwei Koordinationsplätze von einer zweiwertigen $Hg(CN)_4$-Gruppe besetzt, und ein vollkommen symmetrisches Gebilde würde bekommen werden.

Upsala, Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1913.

Über Molybdänsäurephosphite, -hypophosphite und -subphosphate.

(Zur Kenntnis der Iso- und Heteropolysalze, IX. Mitteilung.)

Von

Arthur Rosenheim, Walter Weinberg und Jacob Pinsker.[1]

In der VIII. Mitteilung über Heteropolysalze[2] haben A. Rosenheim und R. Bilecki gezeigt, daß bei der Bildung von Molybdänsäureverbindungen der Alkylarsinsäuren die Sauerstoffatome der letzteren durch MoO_4- oder Mo_2O_7-Reste substituiert werden. Je stärker alkyliert die Arsinsäure ist, um so weniger Molybdänatreste nimmt sie bei der Bildung der Heteropolysalze auf.

Die Durchführung analoger Versuche bei der Alkylphosphinsäure bereitet deswegen größere Schwierigkeiten, weil diese Verbindungen, besonders die der aliphatischen Reihe, wesentlich schwerer zugänglich sind als die Arsinsäuren. Bevor nicht größere Mengen der Stammsubstanzen in reinem Zustande dargestellt werden können ist an eine exakte Untersuchung der Heteropolyphosphinate nicht zu denken.[3] Betrachtet man aber die Phosphorige- und Unterphosphorigesäure als Alkylphosphinsäuren, in denen die Alkylreste durch Wasserstoff substituiert sind, so kann man an ihnen die Gültigkeit der obigen für die Systematik der Heteropolysalze wichtigen Gesetzmäßigkeit prüfen.

Molybdänsäurephosphite.

Die Verbindungen der Molybdänsäure mit Phosphiten hat W. Gibbs[4] entdeckt. Er erhielt durch Zusatz von phosphoriger Säure zu einer sauren Lösung von Ammoniummolybdänat einen sehr schwer löslichen, hellgelben Niederschlag, für den er die Formel $4(NH_4)_2O.4H_3PO_3.24MoO_3.25H_2O$ ermittelte.

---

[1] Vgl. W. Weinberg, Inaug.-Dissert., Berlin 1913.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **46** (1913) 539.

[3] Vgl. Dissertat. Weinberg, S. 9 u. ff.

[4] *Amer. chem. Journ.* **5** (1883), 361.

Tatsächlich kann die Bildung dieses Niederschlages als sehr empfindliche Reaktion auf phosphorige Säure benutzt werden. Setzt man zu der für den Nachweis von Phosphorsäure verwendeten „Molybdänmischung“ eine verdünnte Lösung von phosphoriger Säure und erhitzt fast bis zum Sieden, so scheidet sich ein im Reagenzglase scheinbar farbloser in größeren Mengen deutlich gelber kristallinischer Niederschlag ab. Man kann auf diesem Wege bei Anwendung von 5 ccm Molybdänmischung der gebräuchlichen Konzentration und einer 0.1 %igen Lösung von phosphoriger Säure noch scharf 0,5 mg H_3PO_3 nachweisen.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz führte zu der Formel

$$(NH_4)_2[HP(Mo_2O_{7/3}]\,.\,2H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
NH_4	3.54	3.59 %	
H_3PO_3	7.88	7.83	
MoO_3	85.09	85.00	84.68
H_2O	3.49		

Das Salz ist sowohl in warmem wie in kaltem Wasser sehr wenig löslich.

Verwendet man als „Molybdänmischung“ eine angesäuerte Lösung von Natriummolybdänat, so erhält man ein analoges schwer lösliches Natriumsalz. Zur Darstellung in etwas größeren Mengen versetzt man am besten die wässerige Lösung von 6 Mol $Na_2MoO_4\,.\,2H_2O$ mit 1 Mol H_3PO_3 und läßt zu der gekühlten Lösung allmählich 9—10 Mol HCl unter Umrühren zufließen. Nach einigem Stehen in der Kälte scheidet sich das Natriumsalz als sehr feiner gelber Niederschlag ab.

$$Na_2[HP(Mo_2O_7)_3]\,.\,11H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Na	3.87	3.87	3.90 %
HPO_3	6.73	6.87	6.94
MoO_3	72.71	72.74	72.92
H_2O	16.69	16.97	

Das Salz ist in kaltem Wasser zwar wenig, aber immerhin erheblicher löslich als das Ammoniumsalz. Zur Aufklärung der Konstitution der Molybdänsäurephosphite wurden hier Konstitutionswasserbestimmungen ausgeführt. Dieselben ergaben, daß bei 110° schon fast das gesamte Wasser fortging und daß bei 140° voll-

ständige Entwässerung eintrat, ohne daß die Verbindung ihre Eigenschaften irgendwie änderte. Das Molybdänsäurephosphit enthielt mithin kein Konstitutionswasser.

Zur Bestimmung des äquivalenten Leitvermögens der Verbindung bei 25° wurde sie durch andauerndes Schütteln bei Zimmertemperatur in Wasser gelöst. Die Messungen ergaben folgende Werte.

Leitvermögen von $^1/_2(Na_2.[1\,P(Mo_2O_7)_3]$ bei 25°.

v:	32	64	128	256	512	1024
λ:	110.9	125.2	152.5	191.4	236.6	296.0.

Diese Werte zeigen, daß entweder ein saures Salz der Molybdänsäurephosphorigensäure vorliegt oder daß das komplexe Anion stark hydrolytisch gespalten wird.

Die Messung der Änderung des spezifischen Leitvermögens der Salzlösung bei Zusatz von Alkali und Säure zeigte, daß keinenfalls ein saures oder basisches Komplexsalz vorhanden ist. 50 ccm einer $^1/_{64}$-norm. Lösung des Salzes zeigten bei Zusatz von 1 ccm $^1/_{20}$ norm. NaOH-Lösung sowohl wie von 1 ccm $^1/_{20}$-norm. HCl ein starkes Ansteigen des spezifischen Leitvermögens. Die hohen Werte des äquivalenten Leitvermögens sind mithin auf hydrolytische Zersetzung des komplexen Anions zurückzuführen.

Hieraus ergibt sich, daß die Molybdänsäurephosphite als Salze des Anions $\left[P_H^{(Mo_2O_7)_3}\right]^{II}$ aufzufassen sind. Die Säure ist zweibasisch wie die phosphorige Säure und entsteht aus dieser durch Ersatz der Sauerstoffatome durch Mo_2O_7-Reste.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes der Reihe wurde eine Lösung von 6 Mol K_2MoO_4 und 1 Mol H_3PO_3 unter Umrühren in der Kälte mit 9—10 Mol HCl versetzt. Das in kaltem Wasser schwer lösliche Salz besteht aus einem mikrokristallinischen hellgelben Pulver.

$K_2[HP(Mo_2O_7)_3].11\,H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:		
K	6.48	6.00	6.08 %	
HPO_3	6.56	6.40	6.65	6.51
MoO_3	70.81	71.18	71.28	
H_2O	16.25			

Zur Darstellung des Guanidiniumsalzes wurden 6 Mol Guanidiniummolybdänat in einer Lösung von 1 Mol H_3PO_3 suspendiert und nach Zusatz von 10 Mol HCl kurz aufgekocht. Das fast unlösliche kristallinische gelbe Pulver wurde abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet. Das Salz ist wasserfrei.

$$(CN_3H_6)_2[HP(Mo_2O_7)_3].$$

	Berechnet:	Gefunden:	
N	7.89	7.71	7.85%
H_3PO_3	7.71	7.59	7.65
MoO_3	81.19	81.21	81.40

Die Molybdänsäurephosphite sind nach diesem Ergebnisse, wie oben schon angeführt, durch direkte Substitution des Sauerstoffs durch Mo_2O_7-Reste entstandene Derivate des Phosphitanios $\left[P\begin{matrix}H\\O_3\end{matrix}\right]^{II}$. Sie sind Salze einer Säure, die wie die phosphorige Säure zweibasisch ist, und sind vollständige Analoga des von A. Rosenheim und R. Bilecki[1] erhaltenen Guanidinium-Molybdänsäuremethylarsinates $(CN_3H_6)_2\left[As\begin{matrix}CH_3\\(Mo_2O_7)_3\end{matrix}\right].11H_2O$.

Daß auch die Wolframsäure mit Alkaliphosphiten Heteropolysalze bildet, hat zuerst W. Gibbs[2] nachgewiesen, der ein Ammonium- und Kaliumsalz dieser Reihe dargestellt hat. Seine Analysen der wahrscheinlich nicht ganz homogenen Substanzen führten zu den Formeln:

$$6(NH_4)_2O.4H_3PO_3.22WO_3.25H_2O$$
$$5K_2O.16H_3PO_3.32WO_3.46H_2O.$$

Um zu ermitteln, ob Wolframsäurephosphite existierten, die den Molybdänsäurephosphiten analog zusammengesetzt sind, wurde vorläufig nur das Natriumsalz dargestellt.

Eine wässerige Lösung von 6 Mol $Na_2WO_4.2H_2O$ wurde mit 1 Mol H_3PO_3 versetzt und dann unter Umrühren mit 10 Mol HCl in der Kälte angesäuert. Der beim Zusatz von Salzsäure entstehende Niederschlag löste sich stets schnell wieder auf und nach mehrstündigem Stehen schieden sich in der Kälte kleine gelbe Blättchen ab. Die Analyse der mehrfach dargestellten Verbindung führte zu der Formel:

$$Na_3[P(W_2O_7)_3].16H_2O.$$

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **46** (1913), 549.

[2] *Amer. chem. Journ.* **7** (1885), 321.

	Berechnet:	Gefunden:			
Na	3.77	3.67		3.83	3.88%
H_3PO_3	4.48	4.86	4.56	4.43	4.48
WO_3	76.02	75.61	75.88	76.06	
H_2O	15.73				

Das Salz ist hiernach dreibasisch und kann mithin trotzdem es sonst ganz analog zusammengesetzt ist, wie die zweibasischen Molybdänsäurephosphite nicht als Derivat des Phosphitanions $\left[P\begin{matrix}O_3\\H\end{matrix}\right]^{II}$ betrachtet werden. Weitere Untersuchungen müssen dieses abweichende Verhalten aufklären.

Ganz ähnlich wie dieses Wolframsäurephosphit scheinen die bisher noch unbekannten Molybdänsäurearsenite zusammengesetzt zu sein. Wurde eine Lösung von 0.5 Mol As_2O_3 in 3 Mol NaOH mit 6 Mol $Na_2MoO_4.2H_2O$ versetzt und dann nach Zugabe von 13 Mol HCl die klare Lauge mit einer konzentrierten Lösung von Guanidiniumchlorid umgesetzt, so schieden sich nach 24stündigem Stehen in der Kälte reichliche Mengen weißer Kristallnadeln gemischt mit größeren gelben Prismen ab. Beide Kristallarten waren in Wasser wenig löslich und konnten durch Schlemmen leicht voneinander getrennt werden. Die weißen Nadeln sind arsenfrei und wahrscheinlich Guanidiniumtrimolybdänat; die gelben Kristalle sind ein Molybdänsäurearsenit der Formel:

$$(CN_3H_6)_3[As(Mo_2O_7)_3].H_2O$$

	Berechnet:	Gefunden:
CN_3H_6	15.19	15.43%
As	6.33	6.40
MoO_3	72.90	72.76

Das Salz ist ein vollständiges Analogon des oben beschriebenen Wolframsäurephosphits. Man könnte es als Derivat eines Arsenitanions $[AsO_3]^{III}$ auffassen, von dem das bekannte Kaliumsalz K_3AsO_3 sowie das Silbersalz Ag_3AsO_3 und das Bleisalz $Pb_3(AsO_3)_2$ sich ableiten. Jedoch ist die Konstitution des Anions der arsenigen Säure noch nicht hinlänglich aufgeklärt,[1] um einen Schluß auf die dieses komplexen Anions zuzulassen. Nur soviel darf als wahrscheinlich gelten, daß das Arsenitanion nicht analog dem Phosphitanion konstituiert ist, eine Annahme, die durch obiges Ergebnis bestätigt wird.

[1] Vgl. R. Schenk-Abeggs, Handbuch d. anorg. Chem. III, 3, 519.

Auch die Molydänsäurearsenite sollen noch eingehender untersucht werden.

Molybdänsäurehypophosphite.

Ein Ammoniummolybdänsäurehypophosphit hat zuerst W. Gibbs durch Einwirkung von Ammoniumparamolybdänat auf Natriumhypophosphitlösung und Zusatz von Salzsäure als weißes Kristallpulver erhalten.[1] Er fand dafür die Zusammensetzung: $2(NH_4)_2O.8MoO_3.2H_3PO_2.2H_2O$.

1 Mol Natriumhypophosphit und 4 Mol Natriummolybdänat $Na_2MoO_4.2H_2O$ wurden in wenig Wasser gelöst und die eisgekühlte Lösung unter Umrühren mit 7 Mol Salzsäure versetzt. Die Lösung gab bei Zusatz von Ammoniumchlorid, Kaliumchlorid und Guanidiniumchlorid flockige weiße Niederschläge, die beim Stehen in der Kälte kristallinisch wurden, während die überstehende Lauge sich durch Reduktion der Molybdänsäure blau färbte. Das Kalium- und das Guanidiniumsalz waren nicht homogen und enthielten, wie das mikroskopische Bild zeigte, wechselnde Mengen von Trimolybdänat. Das Ammoniumsalz bestand aus kleinen zu kugligen Aggregaten vereinigten Nadeln. Die Salze ließen sich nicht umkristallisieren, da hierbei die Molybdänsäure durch das Hypophosphit vollständig reduziert wurde.

Die Analyse des Ammoniumsalzes führte zu der Formel:

$$NH_4[H_2P(Mo_2O_7)_2].6H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
NH_3	2.22	2.30	2.26%
H_3PO_2	8.60	8.34	8.75
MoO_3	75.09	74.55	74.81
H_2O	14.09		

Die Formel stimmt annähernd mit der von Gibbs gefundenen überein und beweist, daß dieses Heteropolysalz ein Dervivat des Hypophosphitanions $\left[P\begin{matrix}O_2\\H_2\end{matrix}\right]^1$ ist entstanden durch Ersatz der Sauerstoffatome durch Mo_2O_7-Reste.

Molybdänsäuresubphosphate.[2]

Eine Lösung von 1 Mol Natriumsubphosphat $NaHPO_3.2H_2O$ wurde mit 1 Mol Ätznatron versetzt und dann unter allmählichem

[1] *Proc. Amer. Acad.* **21** (1885), 89.

[2] Heteropolysalze der Unterphosphorsäure sind bisher nicht dargestellt worden. N. Parravano und C. Marini, *Atti R. Accadem. dei Lincei* [5] **15** II

Eintragen von 6 Mol MoO_3 längere Zeit gekocht. Sie wurde dann von einem geringen Rückstand von Molybdäntrioxyd abfiltriert, mit einigen Tropfen Bromwasser oxydiert, so daß die durch Reduktion der Molydänsäure entstandene Grünfärbung verschwand, und eingeengt. Beim Erkalten schied sich ein hellgelbes Kristallpulver ab. Die Lösung ergibt mit Ammoniumchlorid, Kaliumchlorid und Guanidiniumchlorid flockige bald kristallinisch werdende Niederschläge.

Die Analyse des Natriumsalzes führte zu der Formel:

$$Na_2[P(Mo_2O_7)_3].8H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Na	4.06	4.18	4.13%
P	2.74	2.73	2.75
MoO_3	76.26	76.00	76.12

Auch hier ist das Heteropolysalz aus dem Subphosphatanion $(PO_3)^{II}$ durch Ersatz der Sauerstoffatome durch Mo_2O_7-Reste entstanden.

Dies Natriumsalz ist fast ebenso zusammengesetzt wie das Natriummolybdänsäurephosphit $Na_2[HP(Mo_2O_7)_3].11H_2O$ und sein Anion ist ganz analog dem des Wolframsäurephosphits $Na_3[P(W_2O_7)_3].16H_2O$. Es unterscheidet sich aber naturgemäß durch seine Reaktionen; während die Phosphite ammoniakalische Silberlösung schnell und reichlich reduzieren, tritt hier erst nach langem Kochen eine geringe Dunkel färbung ein; die Phosphite reduzieren sauere Jodlösung, das Subphosphat dagegen nicht.

Vorstehende Versuche beweisen, daß die Heteropolymolybdänate der Phosphorigen-, Hypophosphorigen- und Unterphosphorsäure durch Ersatz der Sauerstoffatome durch Dimolybdänatreste entstehen ebenso wie es früher für die Molybdänsäurealkylarsinate[1] nachgewiesen ist. Die Basizität dieser Heteropolysalze ist daher dieselbe wie die ihrer Stammsubstanzen. Das scheinbar abweichende Verhalten der Wolframsäurephosphite bedarf noch der Aufklärung.

(1906), 203 u. 305, haben aus dem Leitvermögen gemischter Lösungen von Natriumsubphosphat mit Molybdäntrioxyd bzw. Wolframtrioxyd die Existenz von Heteropolysalzen gefolgert.

[1] l. c.

Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 17. Oktober 1913.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Oktober 1913.

Die Veränderlichkeit und Unbeständigkeit von Kobaltamminen.

Von

Nilratan Dhar.[1]

In den „Laboratoriumsmethoden der anorganischen Chemie“ von Biltz[2] sind die folgenden Angaben über die Darstellung von Croceokobaltchlorid gegeben: „Zu einer kalten filtrierten Lösung von 100 g Ammoniumchlorid und 135 g Natriumnitrit in 75 ccm Wasser werden 150 ccm 20%iger Ammoniak und 90 g Kobaltchlorid in 250 ccm Wasser gemacht. Dann saugt man Luft durch diese Lösung während 4 Stunden, wodurch die zuerst schwach braungrüne Farbe in grün mit einem Stich ins Gelbe übergeht und sich ein Niederschlag bildet“ (engl. Übersetzung S. 179). Für die Darstellung von Trinitro-Triamin-Kobalt findet man daselbst die folgenden Anweisungen: Löse 45 g kristallisiertes Kabaltchlorid in 125 ccm Wasser sowie 50 g Ammoniumchlorid und 67 g Natriumnitrit ohne Erhitzung in 375 ccm Wasser und vermische beide Lösungen noch mit 250 ccm 20%igem Ammoniak. Sodann leite einen schnellen Luftstrom“ usw. (engl. Übersetzung S. 182). Demnach ist offenbar nach diesen Vorschlägen von Biltz die Ammoniakmenge bei Herstellung des Triaminsalzes ungefähr $3^1/_2$ mal so groß wie bei der Bereitung des Croceosalzes, während die Mengen der anderen Materialien in beiden Fällen dieselben sind.

Bei der Herstellung des Croceosalzes habe ich immer gefunden, daß unter Anwendung eines etwas verdünnteren Ammoniaks (z. B. 15%) anstatt der 150 ccm des 20%igen Ammoniaks sonst aber bei gleichen Mengenverhältnissen an Stelle des Croceotetraminsalzes sich Trinitrotriaminkobalt bildet, wie die folgenden Analysen und das Leitvermögen zeigen.

---

[1] Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. Koppel-Berlin.

[2] Englische Übersetzung von H. und W. Biltz' „Übungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie“.

1. Präparat:

Gef. Co = 23.65%; ber. für $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$, Co = 23.78%.

Leitvermögen (μ) bei 30°.

μ	v
1.31	40
2.35	80
2.72	160

2. Präparat:

Co (gef.) = 23.59%; ber. für $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$, Co = 23.78%.

μ	v
1.12	90
1.35	180
1.42	360

3. Präparat.

Co (gef.) = 23.53%; ber. für $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$, Co = 23.78%.

μ	v
0.92	95
1.12	190
1.42	380

4. Präparat:

Co (gef.) = 23.5%; ber. für $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$, Co = 23.78%.

μ	v
0.56	70
0.75	140
0.92	280

Demnach wird offenbar immer Trinitro-Triamin-Kobalt gebildet. Wenn überdies die Menge von Ammoniak und Ammoniumchlorid vergrößert wird, so habe ich immer gefunden, daß Nitropentamin-Kobaltchlorid gebildet wird an Stelle des Croceosalzes, wie die folgenden Analysen und Leitfähigkeitswerte zeigen.

1. Präparat.

Co (gef.) = 22.53%; ber. für $Co(NH_3)_5NO_2Cl_2$, Co = 22.60%;
Cl (gef.) = 27.12%; ber. = 27.20%.

Leitvermögen bei 30°.

μ	v
232.12	50
240.23	100
248.35	200
258.75	400
269.32	800
280.52	1600

In ähnlicher Weise wurden fast gleiche Werte erhalten bei drei anderen Proben. Dies ist natürlich nach WERNERS Untersuchungen über komplexe Kobaltsalze zu erwarten. So sagt er auf Seite 39 der „Neuere Anschauungen in der anorganischen Chemie“: Wenn Triamin-Trinitro-Kobalt mit Ammoniak behandelt wird, bildet sich eine Tetraminverbindung

$$(NH_3)_3\,Co\,(NO_2)_3 + NH_3 \rightarrow [(NH_3)_3\,CO\,(NH_3)\,(NO_2)_2]\,NO_2.$$

Auf Seite 40 schreibt er: Durch Zusatz von Ammoniak zu einem Tetraminsalz wird ein Pentaminsalz gebildet und ebenso durch Zusatz von Ammoniak zu einem Pentaminsalz ein Hexaminsalz.

$$\left[Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]NO_2 + NH_3 \rightarrow \left[Co\begin{matrix}NO_2\\(NH_3)_5\end{matrix}\right](NO_2)_2.$$

So muß auch bei der Darstellung von Croceosalz unter Anwendung von verdünntem Ammoniak Trinitro-Triamin-Kobalt erwartet werden, und in der Tat wird es immer gebildet; wenn dagegen mehr Ammoniak benutzt wird, als BILTZ' Vorschrift entspricht, so ist das Pentaminsalz zu erwarten, und in Gegenwart von Ammoniumchlorid wird auch $[Co.(NH_3)_5\,(NO_2)]\,Cl_2$ gebildet.

Demnach können die Mengen, welche BILTZ für die Darstellung von Trinitro-Triamin-Kobalt angegeben, theoretisch nicht begründet werden.

Offenbar muß außerordentliche Sorgfalt bei der Herstellung der Kobaltammine aufgewandt werden, die so leicht zur Veränderung ihrer Zusammensetzung bei geringen Änderungen in den Mengen der Ausgangsmaterialien neigen.

Es ist wohl bekannt, daß Kokaltammine mit dreiwertigen Anionen (z. B. $Co\,(NH_3)_4X_3$) in wässerigen Läsungen nicht sehr stabil sind und sich allmählich zersetzen. Es wurde nun gefunden, daß eine wässerige Lösung auch von Carbonato-Tetramin-Kabaltnitrat $(Co.(NH_3)_4CO_3)NO_3.{}^1/_2\,H_2O$ in etwa 20 Stunden bei 30° sich zersetzt. Hierdurch wird die Instabilität dieser Verbindungen bewiesen.

Calcutta, Chemical Laboratory, Presidency College.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. September 1913.

Notiz über die Darstellung von Tellursäure und eine Reaktion auf gebundene tellurige Säure.

Von

Philip E. Browning und H. D. Minnig.[1]

Von den verschiedenen Methoden, die zur Darstellung von Tellursäure vorgeschlagen worden sind, scheinen zwei in allgemeiner Anwendung zu sein: Die Oxydation von telluriger Säure mit Chromsäure[2] und die Fällung der Tellursäure nach Konzentration der Flüssigkeit mit Salpetersäure; sowie zweitens die Oxydation einer alkalischen Telluritlösung durch Wasserstoffperoxyd,[3] wobei gleichfalls die Tellursäure durch Salpetersäure gefällt wird. Beide Methoden geben zwar ganz zufriedenstellende Ausbeuten; die erste enthält jedoch die Schwierigkeit, das Chromsalz völlig auszuwaschen,[4] und bei der zweiten ist es nicht leicht, das Alkalisalz zu entfernen. Berzelius stellte Tellurate dar, indem er Chlor in eine alkalische Lösung eines Tellurits einleitete; auch hier tritt bei der Fällung der Tellursäure der schädliche Einfluß eines Einschlusses von Alkalisalzen auf.

Die zu beschreibende Untersuchung wurde ausgeführt, um die Wirkung von freiem Chlor auf in Wasser suspendiertes elementares Tellur zu untersuchen. Mehrere Gramm dieses Elementes in Form von amorphem Pulver wurden in Wasser suspendiert und der Wirkung eines Stromes von gewaschenem Chlorgas ausgesetzt. Nach ungefähr einer Stunde hatte sich das Tellur gelöst, und als man einen Teil der Lösung alkalisch machte und dann mit Essigsäure ansäuerte, blieb sie klar, woraus hervorging, daß vollständige Oxydation zu Tellursäure eingetreten war.

Durch besondere Versuche mit Tellurat- und Telluritlösungen fand man, daß diese Prüfungsmethode 1 mg tellurige Säure neben

---

[1] Aus dem *Amer. Journ. Sci. (Sill.)* ins Deutsche übertragen von I. Koppel-Berlin.

[2] Staudenmaier, *Z. anorg. Chem.* **10**, 189. — Gutbier, ebenda **29**, 22.

[3] Gutbier, *Z. anorg. Chem.* **40**, 260.

[4] Köthner, *Lieb. Ann.* **319**, 39.

100—200 mg Tellursäure in einem Volumen von 5 ccm erkennen lassen würde.

Nachdem die Flüssigkeit völlig mit Chlor gesättigt und die vollständige Oxydation nach dem angegebenen Prüfungsverfahren erwiesen war, dampfte man sie auf ein kleines Volumen ein, prüfte nochmals, um sicher zu sein, daß keine Reduktion stattgefunden hatte, und behandelte, falls erforderlich, die Lösung nochmals mit Chlor. Um aus der konzentrierten Lösung die Tellursäure zu gewinnen, setzte man Aceton oder Äthylalkohol zu, wobei ein schön kristallisiertes Produkt in zufriedenstellender Ausbeute ausfiel. Man wusch die Kristalle mit Aceton oder Alkohol, bis die Waschwässer mit Silbernitrat nicht mehr die Reaktion von Chlorwasserstoff ergaben.

Die erhaltene Tellursäure war reichlich löslich in Wasser; überdies zeigte die Lösung bei der Behandlung mit Alkalihydroxyd und Essigsäure nicht mehr die Reaktion der tellurigen Säure, und durch Stannochlorid wurde sie erst beim Erwärmen reduziert.

Nach Konzentration der Tellursäurelösung kann diese durch Salpetersäure gefällt und mit derselben Säure zur Entfernung von Chlorwasserstoff, sowie mit Aceton oder Äther zur Entfernung von Salpetersäure gewaschen werden. Diese Änderung des Verfahrens scheint jedoch keinen Vorteil für die Reinheit des Produktes zu bieten.

Die Abwesenheit verunreinigender Salze ist praktisch durch die beschriebene Methode sichergestellt, wenn das benutzte elementare Tellur einigermaßen rein war.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. September 1913.

Mitteilungen aus dem Laboratorium für Geophysik der Carnegie-Institution in Washington 19.

Gleichgewichtserscheinungen zwischen Alkalicarbonaten und Kieselsäure.

Von

Paul Niggli.

Mit 14 Figuren im Text.

In einer früheren Arbeit[1] ist ein ternäres System besprochen worden, das aus zwei schwerflüchtigen Bestandteilen und einer leichtflüchtigen Komponente besteht und bei dem keine Verbindungen auftreten. Wenn wir uns mit solchen Systemen befassen, deren theoretische und experimentelle Kenntnis zuerst durch A. Smits gefördert wurde, so tun wir das stets im Hinblick auf die Existenz ähnlich komplizierter Systeme im magmatischen Schmelzfluß. Dem Magma sind eine Reihe von Substanzen eigen, die bei vulkanischen Exhalationen als Gase oder Dämpfe entweichen; H_2O, CO_2, HCl, SO_2 oder deren Umsetzungsprodukte werden die wichtigsten sein. Solche Substanzen können aber auch mit den schwerer flüchtigen Bestandteilen des Magmas Verbindungen geben, die sich vor der allgemeinen Erstarrung im flüssigen Zustande befinden. Die Auskristallisation wasserhaltiger oder fluorhaltiger Verbindungen aus dem Magma und sehr wahrscheinlich auch die des Calcites[2] und Cancrinites ist beispielsweise durch die petrographischen Untersuchungen sichergestellt.

Es schien daher von Interesse, ein System schwer- und leichtflüchtiger Komponenten zu untersuchen, das bei leicht realisierbaren Temperaturen und Drucken Verbindungen geben kann.

Ein solches System, das zugleich auch wenigstens von indirekter Wichtigkeit bei magmatischen Vorgängen ist, liegt vor in:

Alkalioxyd, SiO_2, CO_2.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **75** (1912), 161; **77**, 321.

[2] Siehe z. B. F. D. Adams, *Am. Journ. Sc.* [3] **48** (1894), 14. — O. Stutzer, *Centr. Min. Geol.* **1910**, 433. — Rachel Workmann, *Geol. Magaz.* **1911**, 193 usw.

Die vollständige Untersuchung eines derartigen ternären Gebildes würde eine sehr große Zeit in Anspruch nehmen und in technischer Hinsicht große Schwierigkeiten darbieten, da das Verhalten weitgehend von Druck und Temperatur abhängig ist. Die hier mitgeteilten Untersuchungen behandeln nur einen sehr begrenzten Teil der Erscheinungen. Da sie aber, auch aus ihrem Zusammenhang losgelöst, Interesse beanspruchen, mögen sie hier zur Darstellung gelangen; ihre Beziehungen zum ganzen *P-T-X*-Diagramm werden zum Schlusse nur kurz gestreift.

Es handelt sich hier um die Gleichgewichtserscheinungen zwischen R_2O, SiO_2, CO_2 im Schmelzfluß zwischen 900 und 1000°, wenn der Druck von einer Atmosphäre CO_2 herrscht.

Ältere Untersuchungen.

Wenn man in die Schmelzen der Alkalicarbonate SiO_2 einführt, so findet eine Reaktion statt, in deren Verlauf CO_2 entweicht. Diese Erscheinung ist schon mehrfach studiert worden, ohne daß eine eingehende Untersuchung vorgenommen wurde. Die Frage, die uns hier interessiert, ist die nach der Abhängigkeit der Menge des ausgetriebenen CO_2 von der Konzentration, der Temperatur und dem Druck.

Die ersten Untersuchungen wurden unternommen, um über die Wertigkeit des Si, resp. das Molekulargewicht des Siliciumoxyds Aufschluß zu erlangen. Man ging von der (falschen) Annahme aus, daß die entwickelte CO_2-Menge ein Äquivalent oder ein Vielfaches von Äquivalenten des Kieselsäureanhydrids sein müsse. Alle Versuche wurden bei nicht näher bestimmter Temperatur („Rotglut" oder „Gelbglut") und unbekanntem Partialdruck des CO_2 ausgeführt.

Yorke[1] zeigte, daß die durch gleiche Mengen SiO_2 ausgetriebenen Mengen CO_2 verschieden sind, wenn man Kalium-, Natrium- oder Lithiumcarbonat benutzt. Er glaubte dies auf verschiedenes Molekulargewicht des Siliciumoxyds in den verschiedenen Schmelzen zurückführen zu müssen, das Molekulargewicht in K_2CO_3 sollte ca. 30.7, in Na_2CO_3 21.3, in Lithiumcarbonat 14.99 sein.

---

[1] Yorke, *Phil. Mag.* [4] **14** (1857), 476. — Siehe auch: H. Rose, *Gilb. Ann. Phys.* **73** (1823), 84.

Th. Scheerer[1] stellte fest, daß bei Rotglut sowohl aus Kalium- wie aus Natriumcarbonat kleinere Mengen CO_2 entwickelt werden als bei Gelbglut, und daß ferner mit zunehmendem Kieselsäuregehalt 1 Mol SiO_2 relativ weniger Carbonat zersetzt. Das natronreichste Silikat sei (in der heutigen Schreibweise) Na_4SiO_4, die untere Grenze sei gegeben durch Na_2SiO_3, ein intermediäres Silikat sei $4Na_2O.3SiO_2$. Beim Kaliumcarbonat vermutete er die Grenzglieder $4K_2O.3SiO_2$ und $2K_2O.3SiO_2$.

Mallard[2] untersuchte die Geschwindigkeit der Zersetzung. Er fand, daß bei jeder Temperatur (Rotglut, Gelbglut usw.) die Menge des entweichenden CO_2 einem Grenzwert zustrebe.

Ebell[3] zeigt am Kaliumcarbonat, daß bei mittlerer Rotglut jeder nachfolgende Zusatz von SiO_2 weniger CO_2 austreibt.

Alle diese Beobachtungen schienen unter dem Einfluß der neueren Betrachtungsweise dahin gedeutet werden zu müssen, daß sich in den Schmelzen der Alkalicarbonate mit SiO_2 ein Gleichgewichtszustand einstellt.

M. Wittorf[4] wollte dies beweisen. In bedeckten Platintiegeln ist der durch Verdampfung verursachte Gewichtsverlust der Alkalicarbonate so gering, daß man bei Wägungen bis auf 1 mg den Gewichtsverlust gleich der Menge des entwickelten CO_2 setzen kann. Wittorf schmolz die Gemische der Alkalicarbonate mit SiO_2 zusammen. In einer bestimmten Höhe der Bunsenflamme und bei einer bestimmten Stellung des Tiegels sollte der Partialdruck des CO_2 0.07 Atmosphären sein. In dieser Stellung wurde erhitzt, bis konstantes Gewicht erreicht war. Nachher wurde unter den Platindeckel CO_2 geleitet, worauf die Schmelze eine gewisse Menge CO_2 aufnahm. Gleichzeitig wurde aber auch die Temperatur erniedrigt. Nachher wurde in der ersten Stellung wiederum ohne CO_2-Zufuhr erhitzt, wobei das gleiche Gewicht sich einstellte, das zuerst vorhanden war. Wie die Temperaturen gemessen wurden, ist nicht näher angegeben. Da in die Schmelze kein Thermoelement eingeführt werden konnte und die Erhitzung über offener Bunsenflamme stattfand, ist den angegebenen Temperaturen 870 und 780° kein großes Gewicht beizulegen. Die untersuchten Mischungen waren:

---

[1] Th. Scheerer, *Ann. Phys.* **116** (1860), 149.
[2] Mallard, *Ann. Chim. Phys.* [4] **28** (1873), 105.
[3] Ebell, *Dinglers polyt. Journ. Stuttgart* **228**, 160. (Nach Gmelin-Kraut.)
[4] M. Wittorf, *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 187.

$2\,Na_2CO_3 + 1\,SiO_2$; $1\,K_2CO_3 + 1\,SiO_2$; $4\,Li_2CO_3 + 1\,SiO_2$;
$1\,Rb_2CO_3 + 1\,SiO_2$; $1\,Cs_2CO_3 + 1\,SiO_2$.

Streng genommen war dadurch ein echtes Gleichgewicht noch nicht bewiesen. Die beiden gleichen Endwerte wurden nur von einer Seite her, nämlich durch Abgabe von CO_2 erhalten. Es war daher nur bewiesen, daß je eine Mischung bei gleichen äußeren Bedingungen den gleichen reproduzierbaren Endwert in der CO_2-Abgabe aufweist. Ob dieser Endwert dem Gleichgewichtszustand oder einem sogenannten „falschen Gleichgewicht" entspricht, war nicht sichergestellt.

Die Folgerungen über den Einfluß des Partialdruckes waren insofern irreleitend, als mit der Änderung des Partialdruckes des CO_2 auch die Temperatur sich änderte, und zwar so, daß ihre Wirkungsweise im gleichen Sinne zur Geltung kommen mußte.

Es lag somit noch keine Untersuchung bei definierten Temperaturen und Drucken vor, die über die Natur des Gleichgewichtes Auskunft geben konnte.

Versuchsanordnung. (Siehe Fig. 1.)

Zur Erzeugung einer gleichmäßigen Temperatur wurde ein elektrischer Platinwiderstandsofen benutzt. Die ganze Anlage ist sehr einfach, doch müssen einige Vorsichtsmaßregeln beobachtet werden, die das Gelingen der Versuche allein ermöglichen. Es war schon von WITTORF konstatiert worden, daß, wenn ein starker Strom CO_2 über die Schmelze hinstreicht, die Verdampfung von Carbonat merkliche Beträge erreichen kann, daß aber im bedeckten Tiegel die Verluste durch Verdampfung nicht in Frage kommen. Es wurde daher folgendes Schema gewählt. In der lichten Weite des Platinofens befand sich ein beidseitig herausragendes glasiertes Porzellanrohr von ca. 50 cm Länge und 50 mm äußerem Durchmesser. Der obere Teil des Rohres war durch einen Graphitdeckel verschlossen, durch den das Schutzrohr für das Thermoelement hindurchging.

An diesem Schutzrohr war, etwa 1 cm oberhalb des freien Endes des Thermoelementes, ein nach unten geschlossener Magnesiazylinder befestigt. Unten war das Rohr mit einem durchbohrten Gummipfropfen verschlossen, durch den das Zuleitungsrohr für die Kohlensäure hindurchging.

Drei einseitig geschlossene Magnesiazylinder reichten bis ungefähr in die Mitte des Ofens. Im obersten ruhte der Platintiegel, in dem die Schmelze sich befand. Das Thermoelement reichte bis

nahe zur Oberfläche der Schmelzmasse, und der Boden des darüber befindlichen Magnesiazylinders befand sich nur etwa 1 mm über dem Rand des Platintiegels.[1] Dadurch wurde erreicht, daß der ganze Zylinder stets mit CO_2 unter Atmosphärendruck gefüllt war, ohne daß ein merklicher Strom über die Schmelze strich. Ferner war durch die allseitige Begrenzung die Temperatur im Innern des

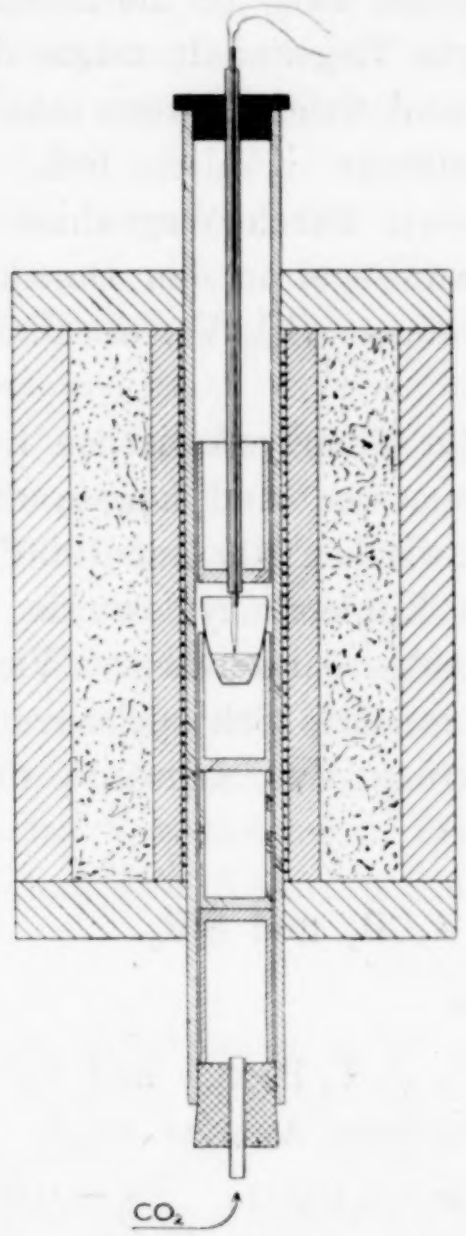


Fig. 1. Schnitt durch die Versuchsanordnung. Diese Anordnung erlaubte ein schnelles Wegbringen der Schmelzen aus dem Ofen und ermöglichte zugleich die Konstanthaltung eines Druckes von 1 Atmosphäre um den Tiegel. Der Platintiegel liegt auf kurzen Magnesiumzylindern; der Verbindungspunkt des Thermoelementes ist nahe der Oberfläche der Schmelze.

Tiegels sehr konstant, so daß nach einer gewissen Zeit der Unterschied zwischen der Temperatur der Schmelze und der Temperatur des Punktes innerhalb des Tiegels, in dem der Verbindungspunkt des Thermoelementes lag, nie mehr als 5° betrug.[2] Wichtig war

[1] In der beiliegenden Figur 1 ist der Zwischenraum etwas zu groß gezeichnet.

[2] Es ist eine Erfahrungstatsache, daß ein Thermoelement, das nicht in der Schmelze selbst steht, oft Temperaturangaben gibt, die in den günstigsten Fällen um 5° niedriger sind als die wahre Temperatur der Schmelze. Diese Fehlerquelle ist bei gleicher Versuchsanlage ungefähr konstant und beeinflußt somit nur die absolute Größe der Temperaturangabe.

ferner die möglichst rasche Abschreckung des Zustandes, da man die Wägungen natürlich bei gewöhnlicher Temperatur vornehmen mußte. Daß bei der Erstarrung kein CO_2 entweicht, war schon früher festgestellt worden. Die Untersuchung des homogenen Schmelzkuchens, sowie später mitzuteilende Beobachtungen bestätigten das.

Es zeigte sich ferner, daß mit abnehmender Temperatur CO_2 (auch unter sehr geringem Partialdruck von CO_2) in die Schmelze aufgenommen wird. Selbst der erstarrte Tiegelinhalt zeigte diese Tendenz. Man konnte deshalb den Zustand fixieren, wenn man den Tiegel rasch in einem CO_2-freien Dessikator erkalten ließ. Mit Hilfe der kleinen Magnesiazylinder konnte durch Wegnahme des Pfropfens in wenigen Sekunden der Platintiegel in den Dessikator gestellt werden, wo sofort ohne irgendwelchen CO_2-Verlust die Erstarrung stattfand.

Die Temperatur wurde mit einem im Geophysikalischen Laboratorium konstruierten Potentiometer gemessen und konnte durch Handregulierung mit Leichtigkeit auch zwischen 900 und 1000° auf 1—2° konstant gehalten werden. Das Kohlendioxyd wurde teils aus Marmor dargestellt, teils einer Bombe entnommen. Wichtig erwies sich die Trocknung durch konzentrierte Schwefelsäure und durch Calciumchlorid, sowie die Reinigung von Salzsäure durch Kupfersulfat.

Das Gleichgewicht zwischen K_2CO_3 und SiO_2.

a) Vorversuche.

Benutzt wurde Kaliumcarbonat von J. T. Baker und kristallisiertes SiO_2. Die dem Carbonat beigegebene Analyse zeigt:

$K_2CO_3 = 99.9754$, $Al_2O_3 = 0.0001$, $CaO = 0.001$, $Fe = 0.0005$, $SiO_2 = 0.001$, Na = Spur, $Cl = 0.002$, $SO_3 = 0.020$, KNO_3 = Spur, KOH = Spur.

Zur Prüfung, ob bei der Versuchsanlage Verdampfung in Betracht komme, diente folgender Versuch:

Getrocknetes K_2CO_3	= 4.905 g,
Gewicht mit Platintiegel . . .	= 25.805 „
$^1/_2$ Stunde im Platinofen bei 900°	= 25.800 „
Eine weitere $^1/_2$ Stunde bei 900°	= 25.799 „
„ „ $^1/_2$ „ „ 900°	= 25.799 „
„ „ $^1/_2$ „ „ 900°	= 25.799 „
„ „ $^1/_4$ „ „ 900°	= 25.799 „

Der Gewichtsverlust von der ersten zur zweiten Wägung ist zum Teil auf etwas Feuchtigkeit, zum größeren Teil auf eine Dissoziation des Carbonats im Schmelzfluß zurückzuführen (s. S. 244). Die darauffolgende Konstanz des Gewichtes auf 1 mg verbürgt die Genauigkeit der Messungen, zum mindesten, wenn die Zeit 3 Stunden nicht überschreitet. Zusatz von SiO_2 erniedrigt naturgemäß den Dampfdruck. Bei einer etwas anderen Tiegelstellung, die bei einigen Experimenten ebenfalls in Betracht kam, mag folgender Versuch zu Rate gezogen werden.

1.304 g K_2CO_3 wurden mit 0.8035 g SiO_2 während ca. 60 Stunden im Ofen zwischen 900 und 1000° erhitzt. Die Temperatur hatte 16 Stunden lang den Höchstwert (1000°) inne. Nachher wurde die Schmelze analysiert, die Menge des SiO_2 hatte sich nicht verändert und statt ursprünglich 0.889 g K_2O wurden 0.874 g gefunden. Auch hier betrug der Verlust an Verdampfung im Mittel nicht mehr als 1 mg in 4 Stunden.

Das pulverisierte Kaliumcarbonat nimmt an der Luft Feuchtigkeit auf und verändert sein Gewicht beim Wägen stetig. Geschmolzenes Kaliumcarbonat zeigt in der kurzen Wägezeit besser konstantes Gewicht. Es wurden daher die Carbonate immer zuerst rasch (um eine Dissoziation zu vermeiden) umgeschmolzen.

Das Vorhandensein eines Gleichgewichtszustandes mögen die folgenden zwei Versuchsserien beweisen.

(Siehe Tabelle 1, S. 236.)

Im Experiment A ist beispielsweise der gleiche Zustand mit dem Gewicht 22.2485 (und Schwankungen einerseits gegen 22.249, andererseits gegen 22.248) sowohl durch CO_2-Abgabe, wie durch CO_2-Aufnahme erhalten worden. Die Erreichung desselben Zustandes einmal von einem CO_2-reicheren Gemisch ausgehend, das andere Mal von einem CO_2-ärmeren Gemisch, zeigt:

1. daß ein Gleichgewichtszustand vorhanden ist, und

2. daß die Verluste durch Verdampfung wenigstens für die beobachteten Temperaturen und die für das Gleichgewicht notwendigen Zeiten nicht in Betracht kommen. In Schmelzen mit sehr wenig SiO_2 ist bei längerer Zeitdauer eine Korrektur notwendig, weil die Wägungen auf $^1/_{10}$ mg genau sein müssen. Über die Genauigkeit der erhaltenen Daten läßt sich folgendes sagen. Es erwies sich als vorteilhaft, mit Gemengen zu arbeiten, deren Gewicht sich zwischen 1.4 und 3.1 g befand. Die Wägungen wurden im allgemeinen auf

A.

1.559 g K_2CO_3 + 0.211 g SiO_2 Totalgewicht mit Platintiegel 22.371 g. (Die Wägungen sind auf $^1/_2$ mg genau.) Erhitzung im Platinofen unter dem Druck von 1 Atmosphäre CO_2.

Temp.[1] in °	Zeit der konstanten Temperatur zwischen 2 Wägungen	Gewicht
898	ursprünglich	22.371
	$^3/_4$ Stunde	22.2515
	$^1/_2$ „	22.2505
	$^1/_2$ „	22.2495
	$^1/_2$ „	22.2485
	$^1/_2$ „	22.2490
	$^1/_4$ „	**22.2485**
956	ursprünglich (von 898°)	22.2485
	$^1/_2$ Stunde	22.237
	$^1/_2$ „	**22.2375**
898	ursprünglich (von 956°)	22.237
	$^1/_2$ Stunde	22.248
	$^3/_4$ „	22.2485
	$^1/_2$ „	**22.248**

B.

Mischung von 90 Molproz. K_2CO_3 + 10% SiO_2. Totalgewicht 23.450 g. (Erhitzung im Platinofen unter dem Druck von 1 Atmosphäre CO_2.)

Temp. in °	Zeit der konstanten Temperatur zwischen 2 Wägungen	Gewicht
898	ursprünglich	23.450
	$^1/_2$ Stunde	23.383
	$^1/_2$ „	23.384
	$1^1/_2$ „	**23.3835**
Temp. bis auf 910° gestiegen	$1^1/_2$ „	23.382
956	ursprünglich (von 900 ± 10°)	23.382
	$^3/_4$ Stunde	23.377
	$^1/_2$ „	23.376
	$^1/_2$ „	**23.377**
898	ursprünglich (von 956°)	23.377
	$^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde	**23.3835**
998	ursprünglich (von 898°)	23.3835
	$^1/_2$ Stunde	23.373
	$^3/_4$ „	**23.3725**
956	ursprünglich (von 998°)	23.3725
	$^3/_4$ Stunde	**23.3765**

1 oder $^1/_2$ mg genau vorgenommen. Nun ist der Endzustand, wie aus den beiden angeführten Beispielen hervorgeht, selbst kleinen

[1] Durch Handregulierung wurde die Temperatur auf ±2° konstant gehalten. Vgl. auch die Fußnote auf S. 233.

Schwankungen unterworfen. Wenn wir daher den Gewichtsverlust in Äquivalenten von SiO_2 oder in Molprozenten des ursprünglichen CO_2-Gehaltes bestimmen, so können, die erhaltenen Werte nur auf ca. $\pm 1—2\,\%$ genau sein. Bei größerem SiO_2-Gehalt, wo der Verlust absolut genommen ein größerer ist, wäre die Genauigkeit eine bessere, allein hier spielt die Viskosität eine erhebliche Rolle.

b) Versuchsserie.

Ausgehend von verschiedenen Mischungsverhältnissen zwischen K_2CO_3 und SiO_2 wurde der Gewichtsverlust, das heißt die Menge des entwichenen CO_2, bei 900°, 960° und wenn möglich bei 1000° bestimmt. Die Erhitzungen geschahen stets im CO_2-Strom, also bei dem Partialdrucke von CO_2 = ca. 1 Atmosphäre. Die durch Schmelzpunktsbestimmungen nach der Standardtabelle korrigierten Temperaturen der Gleichgewichtszustände sind 898°, 956°, 998°. Den durch die Menge des entwichenen CO_2 hervorgerufenen Gewichtsverlust berechnen wir einerseits in Molprozenten des ursprünglich vorhandenen CO_2-Gehaltes, andererseits in Äquivalentprozenten der ursprünglich anwesenden Kieselsäure. In der nebenstehenden Tabelle sind für jede der untersuchten Temperaturen diese beiden Verluste angegeben. In einer letzten Kolumne befindet sich der molekularprozentische Verlust an CO_2, der berechnet wird, wenn 1 Mol SiO_2 1 Mol CO_2 verdrängen würde. Die entsprechende Kurve findet man im Diagramm (Fig. 3) als *1 1* bezeichnet. Naturgemäß würde in diesem Fall alle Kohlensäure ausgetrieben, wenn die ursprüngliche Zusammensetzung 50 Molproz. SiO_2, $50\,\%$ K_2CO_3 ist.

Aus Tabelle und Diagramm sieht man folgendes. Der Verlust an CO_2 ist immer geringer als dem Verhältnis 1 Mol SiO_2 : 1 Mol CO_2 entspricht. Je geringer, bei gleicher Temperatur, die Konzentration an SiO_2 ist, um so mehr CO_2 vermag 1 Mol SiO_2 zu vertreiben. Die kleine Unregelmäßigkeit, die sich in ganz SiO_2-armen Schmelzen vorfindet, hat ihren Grund in der Ungenauigkeit der Wägungen. Bei der angewandten Menge des Gemisches war in diesen Fällen die absolute Menge an SiO_2 und deshalb auch der Gewichtsverlust sehr klein, so daß schon $^1/_{10}$ mg diese Zahlen erheblich ändert. Die Schwankungen um die Gleichgewichtslage sowie die nie sicher zu berechnenden kleinen Verluste durch Verdampfung, die beide in konzentrierteren Schmelzen der Größenordnung nach belanglos sind,

	Ursprüngl. Mischung		Ursprüngliche Mol-% SiO_2	898°		956°		998°		Berech. Gew.-Verl. wenn 1 Mol SiO_2 1 Mol CO_2 verdrängen würde	
	Gew.-% K_2CO_3	Gew. % SiO_2		Gew.-Verl. in Mol-% des urspr. vorh. CO_2-Gehalt.	Gew.-Verl. in Äquiv.-% des SiO_2	Gew.-Verl. in Mol-% des urspr. vorh. CO_2-Gehalt.	Gew.-Verl. in Äquiv.-% des SiO_2	Gew.-Verl. in Mol-% des urspr. vorh. CO_2 Gehalt.	Gew.-Verl. in Äquiv.-% des SiO_2	Gw.-Verl. in Mol-% d. urspr. CO_2-Gh.	Gew.-% in Äquival.-% von SiO_2
I	96.9	3.1	6.9	6.6	89.6[1]	—	—	—	—	7.4	100
II	96.2	3.8	8.2	8.3	92.9[1]	—	—	—	—	8.9	100
III	95.3	4.7	10.2	9.7	85.5	—	—	—	—	11.4	100
IV	94.9	5.1	10.9	10.5	85.4	11.1	90.9	—	—	12.3	100
V	92.5	7.5	15.7	15.4	82.4	16.6	88.9	—	—	18.6	100
VI	90.3	9.7	19.8	20.5	83.1[2]	—	—	—	—	24.7	100
VII	88.1	11.9	23.8	24.7	79.2	26.9	86.4	28.6	91.7	31.2	100
VIII	83.1	16.9	31.9	36.2	77.3	38.9	83.4	—	—	46.7	100
IX	80.4	19.6	36.1	42.6	75.5	46.3	82.1	48.6	86.2	56.3	100
X	79.5	20.5	37.3	44.8	75.5	48.6	81.9	51.4	86.4	59.3	100
XI	70.7	29.3	48.8	66.7	69.7	71.3	74.5	75.9	79.4	95.6	100
XII	69.7	30.3	49.9	68.4	68.5	73.0	73.2	77.7	77.8	99.8	100
XIII	67.5	32.5	52.6	74.8	67.4	79.3	71.4	—	—		
XIV	61.5	38.5	59.1	Fest + Flüssig		Flüssig		91.9	63.7[3]	143!	100
XV	61.0	39.0	59.6	Fest + Flüssig		91.4	61.9	—	—	147	100
	56.8	43.2	63.6	Fest + Flüssig		Fest + Flüssig		Fest + Flüssig			
	54.9	45.1	65.0								
	53.4	46.6	66.7	Fest		Fest		Fest = 100[4]	50	200	100

[1] Durch Verdampfungsverlust korrigierte Werte. — [2] K_2CO_3 vorher nicht geschmolzen (Probeversuch). — [3] Analysiert. — [4] Zu viskos. Besteht fast vollständig aus Kristallen einer Art.

machen sich hier störend bemerkbar. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß den bei 956° erhaltenen Werten die größte Genauigkeit zukommt, weil hier einerseits bei einigermaßen stärkeren Konzentrationen die Verdampfung noch gering ist und andererseits die Viskosität, die bei Mischungen mit mehr als 50 Molproz. SiO_2 bei 900° schon ziemlich bedeutend ist, keine großen Werte erreicht.

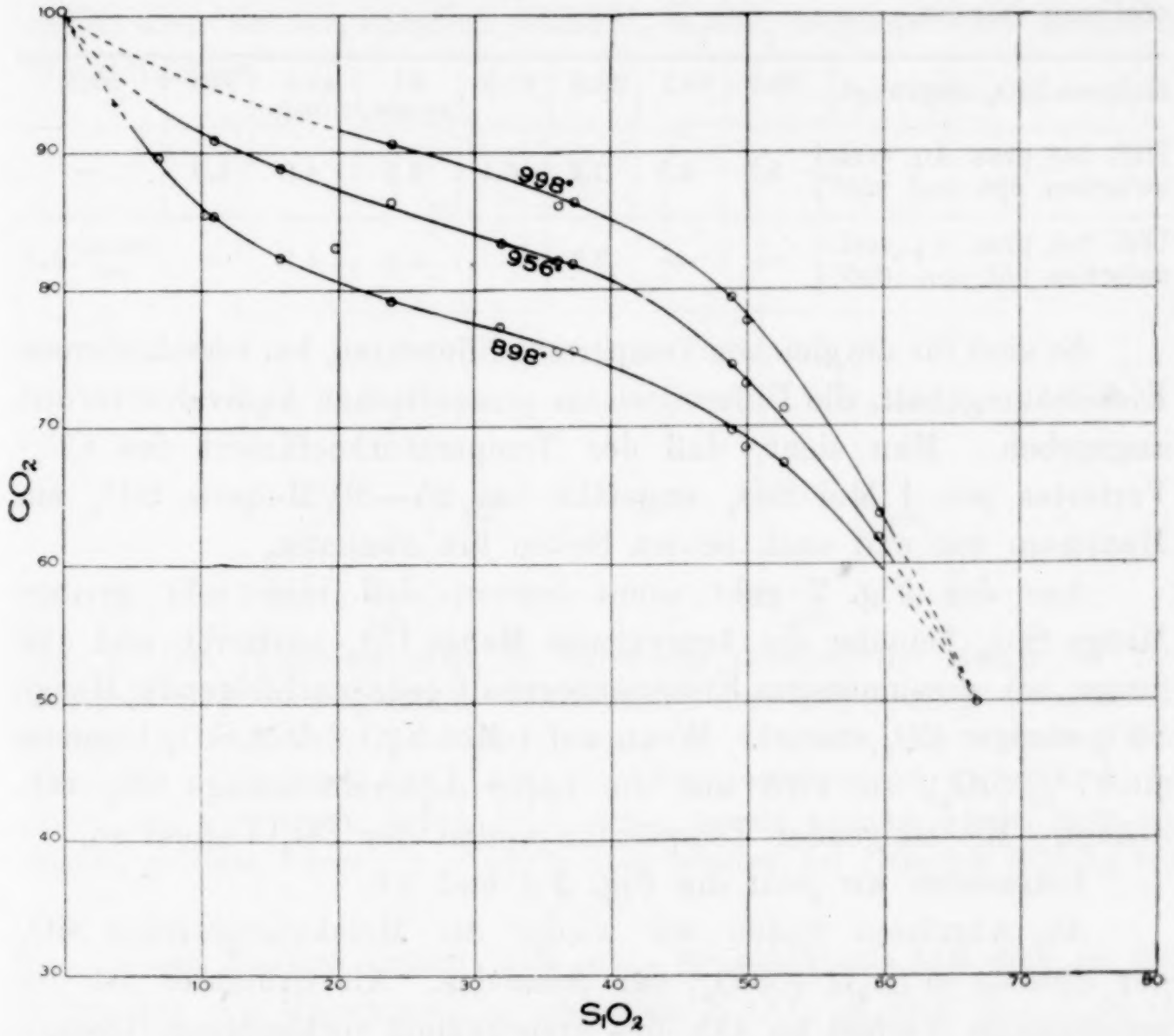


Fig. 2. Das Diagramm zeigt die Beziehung zwischen der Zahl der Mole CO_2, die im Gleichgewicht durch 100 Mol SiO_2 (bei 898, 956 und 998°) verdrängt werden, und den Molekularprozenten von SiO_2 in der ursprünglichen Mischung $x_1\ K_2CO_3 + x_2\ SiO_2$.

Alle Schmelzen mit viel restierendem K_2CO_3 sind sehr leichtflüssig. Die bei 1000° erhaltenen Werte sind mehr nur orientierend.

Betrachten wir Fig. 2. Als Abszisse ist die Anzahl Molekularprozente SiO_2 in der ursprünglichen Mischung aufgetragen, es bedeutet also z. B. 10, daß in der Schmelze auf 90 Moleküle K_2O 10 Moleküle SiO_2 kommen. Als Ordinaten finden wir die Anzahl Moleküle CO_2 die von 100 Molekülen SiO_2 verdrängt werden. Wenn 1 Molekül SiO_2 die äquivalente Menge CO_2 verdrängt, ist die zu-

gehörige Zahl 100, wenn es nur $^1/_2$ der äquivalenten Menge verdrängt 50. Die den Kurven entsprechenden Temperaturen sind beigefügt. Die einzelnen Punkte liegen sehr schön auf ähnlich gekrümmten Kurven, die beim SiO_2-Gehalt von 0% nach 100, beim SiO_2-Gehalt von 66.66 Molproz. nach 50 tendieren. Daß diese Kurven nach beiden Seiten hin zusammenlaufen, geht auch aus folgender Zusammenstellung hervor.

Molproz. SiO_2 ursprüngl.	10.9	15.7	23.8	31.9	37 Mittelw.	49.4 Mittelw	52.6	59.5
Diff. des proz. Äq. verl. zwischen 898 und 956°	5.5	6.5	7.2	6.1	6.5	4.8	4.0	—
Diff. des proz. Äq. verl. zwischen 956 und 1000°	—	—	5.3	—	4.3	4.7	—	kleiner als 1.8

Es sind für die gleichen Temperaturdifferenzen, bei verschiedenem Kieselsäuregehalt, die Differenzen im prozentischen Äquivalentverlust angegeben. Man sieht, daß der Temperaturkoeffizient des CO_2-Verlustes pro 1 Mol SiO_2 ungefähr bei 25—30 Molproz. SiO_2 ein Maximum hat und nach beiden Seiten hin abnimmt.

Aus der Fig. 2 geht somit hervor, daß eine sehr geringe Menge SiO_2 beinahe die äquivalente Menge CO_2 austreibt und daß ferner bei zunehmendem Kieselsäuregehalt jede nachfolgende Menge SiO_2 weniger CO_2 ersetzt. Wenn auf 1 Mol K_2O 2 Mol SiO_2 kommen (66.67% SiO_2), so wird nur die halbe Äquivalentmenge CO_2 verdrängt. Mit steigender Temperatur nimmt der CO_2-Verlust zu.

Betrachten wir jetzt die Fig. 3*A* und 3*B*.

Als Abszissen finden wir wieder die Molekularprozente SiO_2 der Summe = ($K_2O + SiO_2$) der Schmelze. Als Ordinaten ist der prozentische Verlust an CO_2 des ursprünglich vorhandenen Gesamtgehaltes von CO_2 (alles K_2O als K_2CO_3) angegeben. Fig. 3*A* entspricht der Temperatur 898°, Fig. 3*B* der Temperatur 956°. Die Kurve *1 . . . 1* gibt den Verlust an, wenn SiO_2 immer die äquivalente Menge CO_2 austreiben, also die Verbindung K_2SiO_3 allein gebildet würde; *2 . . . 2* ist die berechnete Kurve, wenn immer nur die halbe Äquivalentmenge ersetzt würde, entsprechend einer Verbindung $K_2Si_2O_5$.

Wie man sieht, liegen die aktuellen Kurven zwischen den beiden berechneten, und zwar bei kleinem SiO_2-Gehalt nahe der Kurve K_2SiO_3, bei höherem SiO_2-Gehalt näher der Kurve für $K_2Si_2O_5$.

Die Kurven tendieren dahin, daß bei 66.67% SiO_2 (in Molekülen) die Gesamtmenge des Kohlendioxyds ausgetrieben wird. Dieser

Punkt selbst kann bei den beobachteten Temperaturen nicht erhalten werden, weil vorher eine feste Verbindung (wie wir später sehen werden, offenbar eben dieses $K_2Si_2O_5$) auftritt. Wie man sieht, sind diese beiden Darstellungsweisen (Fig. 2 u. 3) in vollständiger Übereinstimmung, denn wenn die Fig. 2 zeigt, daß bei 66.67% SiO_2 (in Molekülen) die halbe Äquivalentmenge CO_2 ausgetrieben wird, heißt das, da ursprünglich 33.33% K_2CO_3 zugegen war, eben die Gesamtmenge.

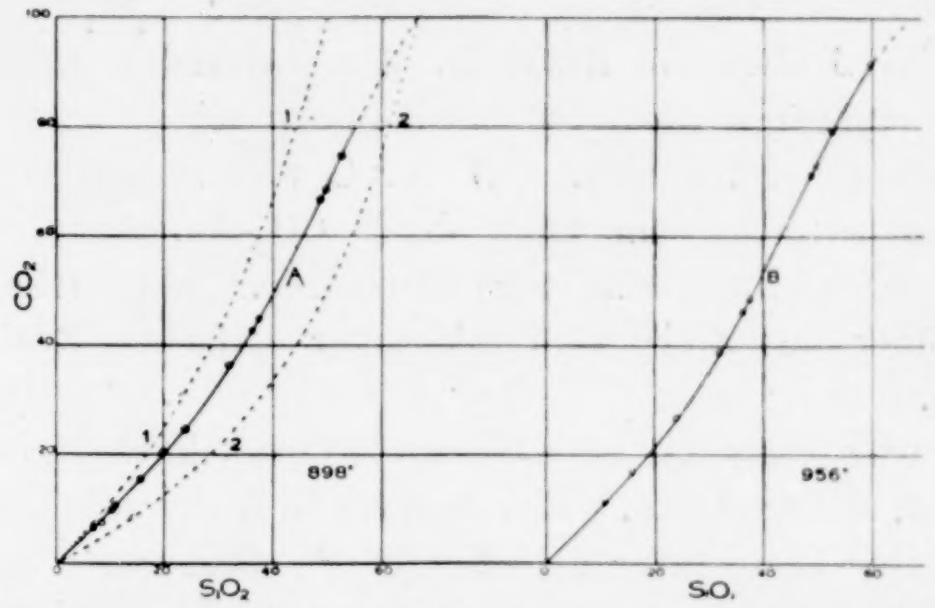


Fig. 3. Das Diagramm zeigt die Beziehung zwischen der Menge des verdrängten CO_2 — ausgedrückt in Prozenten der ursprünglich vorhandenen Menge — und dem Molekularprozentgehalt von SiO_2 der ursprünglichen Mischung $x\,SiO_2 + y\,K_2CO_3$. *A* ist die Gleichgewichtskurve für 898°, *B* für 956°. Die gestrichelte Kurve *1··1* ist die, welche erhalten würde, wenn nur K_2SiO_3 gebildet würde; *2··2* würde man erhalten bei einfacher Bildung von $K_2Si_2O_5$.

Diese Kurven lassen sich nun so erklären, daß sich in der Schmelze ein Gleichgewicht zwischen K_2CO_3, K_2SiO_3 und $K_2Si_2O_5$ bildet, und zwar in der Weise, daß wenn zum Carbonat ursprünglich wenig SiO_2 zugeführt wird, relativ mehr von der Verbindung K_2SiO_3 entsteht, bei höherem ursprünglichem SiO_2-Gehalt aber die Menge an $K_2Si_2O_5$ zunimmt.

Ein solches Gleichgewicht muß, abgesehen von eventuellen Molekülassoziationen, folgender Gleichung unterliegen:

$$K_2CO_3 + K_2Si_2O_5 \rightleftarrows 2\,K_2SiO_3 + CO_2.$$

In der Tat leiten wir aus dem Massenwirkungsgesetz ab, daß wenn K_2CO_3 in großer Menge zugegen ist (d. h. wenig SiO_2 ursprünglich) die Menge von $K_2Si_2O_5$ im Verhältnis zur Menge K_2SiO_3 sehr gering sein muß. Es wird somit bei geringem ursprünglichem SiO_2-Gehalt fast nur K_2SiO_3 gebildet, entsprechend einem nahezu ganzen

Äquivalentverlust. Wird andererseits die Menge von K_2CO_3 gering, so muß die Menge von $K_2Si_2O_5$ im Verhältnis zur Menge K_2SiO_3 zunehmen, und wenn auf 2 Moleküle SiO_2 (ursprünglich) 1 Molekül K_2O kommt, kann diese Verbindung allein vorhanden sein.

Es würde somit das ursprünglich als Quarz zugeführte SiO_2 als solches vollkommen verschwinden, einerseits unter Bildung von K_2SiO_3, andererseits unter Bildung von $K_2Si_2O_5$. Tatsächlich ist die bei hohem Kieselgehalt als feste Phase auftretende Substanz nicht SiO_2, sondern ein Kalisilikat, nämlich offenbar $K_2Si_2O_5$.

Dann muß aber die Reaktion, die stattfindet, wenn wir SiO_2 zu K_2CO_3 zufügen mindestens eine doppelte sein.

Tatsächlich ergibt sich, daß der Gewichtsverlust zuerst einen Maximalwert erreicht, um dann durch CO_2-Aufnahme zum eigentlichen Gleichgewichtszustand zurückzukehren. Ein solches „Hinausschießen über das Ziel" wäre mit einer einfachen Reaktion nicht verträglich.

Es wurde versucht, eine Geschwindigkeitskurve, gemessen am CO_2-Verlust, aufzunehmen. Eine bestimmte Zeit wurde die Schmelze bei konstanter Temperatur gehalten (900°), dann rasch gekühlt und gewogen. Die Erhitzungsdauer zwischen je zwei Versuchen war klein und nahezu konstant (5—7 Minuten).

Das Gemisch bestand aus 2.9023 g K_2CO_3 und 0.0939 g SiO_2. Das Gewicht des Platintiegels + Gemisch betrug 23.5915 g. Die erhaltenen Werte sind gemäß einem kleinen, vorher bei gleichen Versuchsbedingungen gefundenen, Verdampfungsverlust korrigiert.

		Differenzen:
Ursprüngliches Gewicht	23.5915 g	—
15 Minuten bei 900°	23.5310 g	— 60.5 mg
15 „ „ 900°	23.5294 g	— 1.6 mg
15 „ „ 900°	23.5285 g	— 0.9 mg
20 „ „ 900°	23.5275 g	— 1.0 mg
20 „ „ 900°	23.5287 g	+ 1.2 mg
15 „ „ 900°	23.5304 g	+ 1.7 mg
15 „ „ 900°	23.5297 g	— 0.7 mg
15 „ „ 900°	23.5300 g	— 0.3 mg

Die zwei letzten Schwankungen liegen innerhalb der Versuchsfehler (mehr oder weniger rasche Fixierung, Temperaturschwankungen) und zeigen die Erreichung des Gleichgewichtszustandes an.

Fig. 4 ist die zugehörige Kurve mit der Zeit als Abszisse und der Gewichtsänderung als Ordinate.

Eine solche Reaktionsgeschwindigkeitskurve mag ibre Erklärung in der Superposition zweier Reaktionen finden, wobei die eine um so merklicher wird, je vollständiger die andere verläuft.

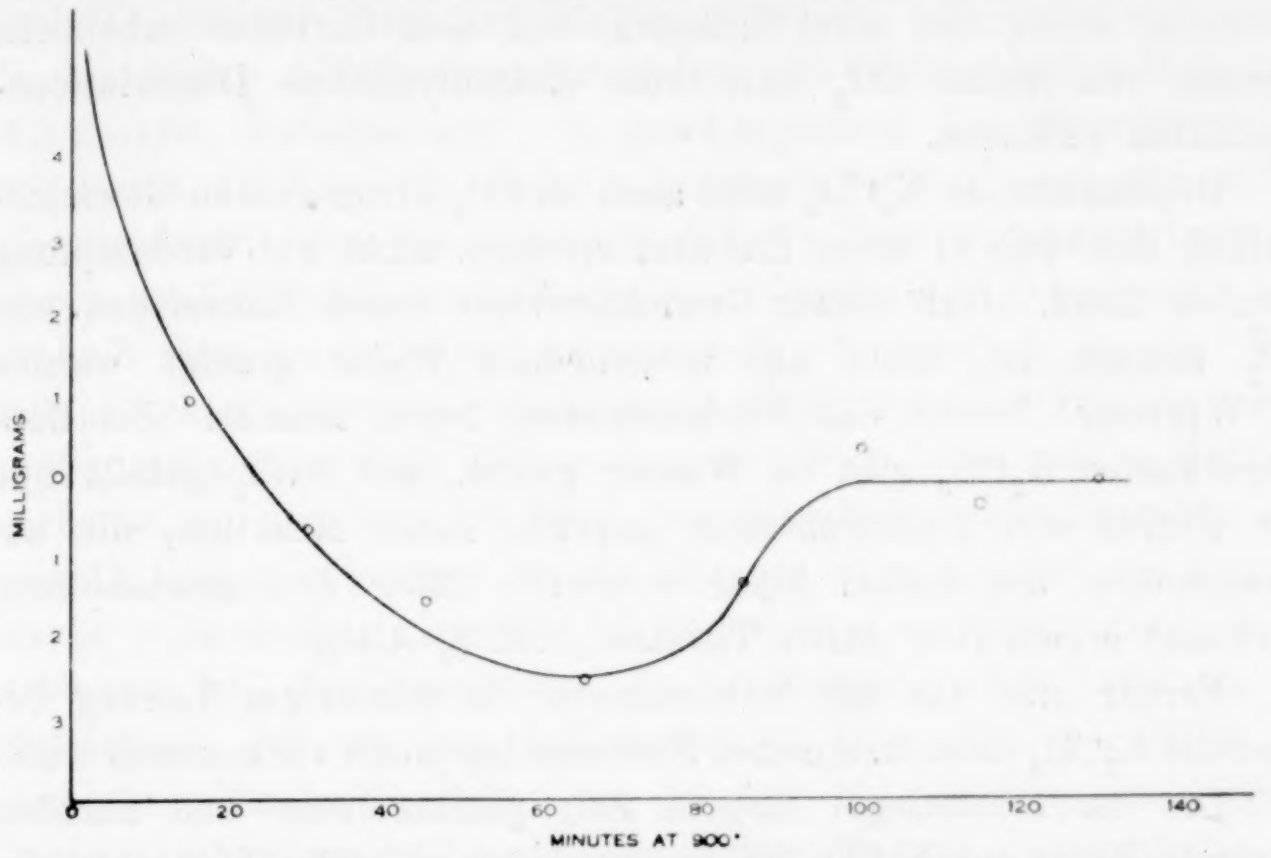


Fig. 4. Das Diagramm zeigt die Abhängigkeit des Gewichtes der Schmelze (ursprünglich $K_2CO_3 + SiO_2$) von der Zeit. Dem Gewichtsverlust entspricht die Entwickelung von CO_2. Die Menge des entwickelten CO_2 erreicht ein Maximum, nach welchem erst das Gleichgewicht durch Absorption von CO_2 erreicht wird; Temp. 900°.

Beispielsweise könnten die zwei in Frage kommenden Reaktionen sein:

$$\text{I.}\quad K_2CO_3 + SiO_2 = K_2SiO_3 + CO_2$$

$$\text{II.}\quad 2\,K_2SiO_3 + CO_2 \rightleftharpoons K_2CO_3 + K_2Si_2O_5.$$

Zunächst überwiegt in dieser SiO_2-armen Schmelze die Bildung des Metasilikates, während die zweite Reaktion um so merklicher wird, je größer die Konzentration eben dieses Metasilikates wird. Daraus ersieht man übrigens auch, daß wenn unsere Messungen einen kleinen konstanten Versuchsfehler besitzen, weil sich das eigenliche Gleichgewicht (das praktisch schon viel früher erreicht ist) theoretisch erst nach unendlich langer Zeit einstellt, dieser im Sinne eines etwas zu großen Verlustes liegen würde. Die bestimmende Reaktion (II) findet ja im Sinne der CO_2-Aufnahme statt.

Wir hatten natürlich von Anfang an das Bestreben, die in der Schmelze existierenden Verbindungen auch durch das Erstarrungs-

diagramm festzulegen. Dies konnte nur zum Teil geschehen, da die Schmelzen meistens glasig erstarrten. Bevor wir zur Besprechung dieser Versuche übergehen, wollen wir schauen, ob es möglich ist, die Zusammensetzung der Schmelze im Gleichgewicht in K_2CO_3, K_2SiO_3, $K_2Si_2O_5$ auszudrücken. Es wird sich fragen, ob sich in der Schmelze außer den zwei Silikaten und dem Carbonat erhebliche Mengen von freiem CO_2 oder von elektrolytischen Dissoziationsprodukten vorfinden.

Geschmolzenes K_2CO_3 zeigt auch im CO_2-Strome einen Gewichtsverlust, der, weil er einen Endwert erreicht, nicht auf Verdampfung beruhen kann. Daß dieser Gewichtsverlust durch Entweichen von CO_2 bedingt ist, kann auf verschiedene Weise gezeigt werden M. Wittorf[1] bewies das Vorhandensein freien Alkalis. Bei 350° getrocknetes K_2CO_3 gibt in Wasser gelöst, mit $BaCl_2$ gefällt und das Filtrat mit Phenolphtalein geprüft, keine Reaktion, die auf Anwesenheit von freiem Alkali schließen läßt. Das geschmolzene Carbonat ergab aber durch Titration 0.02% Alkali.

Ferner gibt das mit Silbersalpeter in wässeriger Lösung behandelte K_2CO_3 einen hellgrauen Niederschlag (nicht vollkommen weiß).

Die im Platintiegel längere Zeit geschmolzene und nachher erstarrte Masse von K_2CO_3 ist ferner rötlich gefärbt. Diese rötliche Farbe blaßt sich ab, wenn man im CO_2-Strom längere Zeit bei ca. 600° erhitzt, zugleich nimmt das Gewicht wieder zu. Die Färbung beruht daher auf der Anwesenheit freien Alkalis, vielleicht in der Weise, daß dieses oder ein Oxydationsprodukt davon Platin etwas angreift.

In der Schmelze des reinen K_2CO_3 ist somit zwischen 900 und 1000° eine Dissoziation schon merklich, in deren Verlauf CO_2 entweicht. Diese Dissoziation nimmt mit der Temperatur etwas zu. Die aus dem Gewichtsverlust berechneten Werte zwischen 900 und 960° (und einer Atmosphäre CO_2-Druck) ergaben mir in mehreren Versuchen, daß zwischen 0.15 und 0.45% des Carbonats dissoziert sind; einer der besten Werte gibt für 900° ca. 0.15%.

Der Dissoziationsdruck der thermischen Dissoziation des K_2CO_3 ist bei diesen Temperaturen natürlich noch keine Atmosphäre.

P. Lebeau[2] gibt folgende Zahlen an:

Temp. in °	790	810	890	960	970	1000
Druck in mm	0.5	1	3	5	9	12

[1] N. M. Wittorf, *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 195.

[1] P. Lebeau, *Compt. rend.* **137** (1903), 1256 (nach Gmelin-Kraut).

Die geringe Abhängigkeitsbeziehung der Dissoziationserscheinungen von der Temperatur zeigt fernerhin deutlich, daß man es hier mit einem der flüssigen Phase eigentümlichen Phänomen zu tun hat. Es mag in der Schmelze eine kleine elektrolytische Dissoziation stattfinden und infolge einer Nebenreaktion kann sich K_2O und CO_2 bilden, wobei das letztere entweicht. Es findet sich somit in den reinen Alkalicarbonatschmelzen ein Gleichgewicht: Carbonat, Alkalioxyd, Kohlendioxyd. In geschmolzenem Kaliumcarbonat ist, wie gesagt, die Menge des freien Alkalioxyds bei 900° noch sehr gering. Es mag darauf hingewiesen werden, daß die Verdampfungsverluste bei Temp. um 1000° sich nun vielleicht so erklären, daß K_2O entweicht[1] und deshalb stets nachgebildet werden muß. Tatsächlich ist der Verdampfungsverlust in den verschiedenen Alkalicarbonatschmelzen um so größer, je größer diese Dissoziation ist. Fügt man nun zu Kaliumcarbonat, in dem sich bei 900° das Dissoziationsgleichgewicht eingestellt hat, eine geringe Menge SiO_2, so verschwindet die rötliche Farbe vollkommen. Das SiO_2 drängt daher, wie von vornherein zu erwarten ist, die Dissoziation des Carbonats zurück, und da die Rotfärbung, wie aus den vorhergehenden Versuchen ersichtlich ist, ein sehr scharfer Indikator ist, können bei 900° in den Silikat-Carbonatschmelzen höchstens sehr geringe Mengen freien Alkalis zugegen sein. Erst zwischen 960 und 1000° tritt in den an Carbonat oder Metasilikat reichen Schmelzen wieder ein rötlicher Farbenton auf, der das Vorhandensein einer geringen Dissoziation anzeigt. Selbstverständlich sagen diese Versuche nichts aus über Assoziationen anderer Art (Doppelmoleküle usw.), die im Schmelzfluß auftreten können.

Wie schon früher bemerkt, kann man hier bei der Erstarrung, sei sie eine Kristallisation oder eine einfache Viskositätserhöhung, nie Entweichen von CO_2 beobachten. Die Verlustkurven tendieren übrigens so gut nach den Punkten 100 und 50 hin, daß auch aus diesem Grunde Anwesenheit einigermaßen bemerkbarer Mengen von CO_2 ausgeschlossen ist. Natürlich ist bei so geringem Drucke und hohen Temperaturen die Löslichkeit eines Gases wie CO_2 in einer schwerflüchtigen Schmelze (in anderer als gebundener Form) nicht zu erwarten. Erheblicher Druck könnte selbstverständlich die Sachlage ändern.

Die obigen Darlegungen machen es daher sehr wahrscheinlich,

[1] Das im Dampf wieder mit CO_2 reagieren kann unter Aussublimation von Carbonat.

daß die Silikat-Alkalicarbonatschmelzen bei dem Drucke von einer Atmosphäre CO_2 höchstens sehr geringe Mengen von freiem CO_2 enthalten können und daß sie andererseits nur sehr wenig dissoziiert sind. Wir können deshalb für jedes Gemisch das quantitative Gleichgewicht zwischen K_2CO_3, $K_2Si_2O_5$ und K_2SiO_3 angeben, indem wir das restierende CO_2 als Carbonat angeben und das übrigbleibende K_2O jeweilen in dem einzig möglichen Verhältnis als K_2SiO_3 und $K_2Si_2O_5$ berechnen.

Zusammensetzung der Schmelzen im Gleichgewicht, in Molekularprozenten ausgedrückt.

Vers.-Nr.	898°			956°			998°		
	K_2CO_3	K_2SiO_3	$K_2Si_2O_5$	K_2CO_3	K_2SiO_3	$K_2Si_2O_5$	K_2CO_3	K_2SiO_3	$K_2Si_2O_5$
III	90.3	8.1	1.6	—	—	—	—	—	—
IV	89.6	8.6	1.8	—	—	—	—	—	—
V	84.6	12.1	3.3	83.4	14.5	2.1	—	—	—
VI	79.4	16.4	4.2	—	—	—	—	—	—
VII	75.4	18.0	6.6	73.1	22.7	4.2	71.5	25.9	2.6
VIII	63.7	25.6	10.7	61.0	31.2	7.8	—	—	—
IX	57.3	28.9	13.8	53.7	36.2	10.1	51.3	40.8	7.9
X	55.1	30.4	14.5	51.4	37.9	10.7	48.7	43.3	8.0
XI	33.3	37.7	29.0	28.7	47.0	24.3	23.9	56.4	19.7
XII	31.9	36.4	31.7	27.0	46.2	26.8	22.5	55.5	22.0
XIII	25.1	38.7	36.2	20.7	47.5	31.8	—	—	—
XIV	—	—	—	—	—	—	7.9	39.4	52.7
XV	—	—	—	8.6	35.2	56.2	—	—	—

Die Verteilung der Stoffe im Gleichgewicht wird durch die Tabelle und das Diagramm Fig. 5 in Molekularprozenten angegeben. Bei konstantem Druck liegen für jede Temperatur im Dreistoffsystem K_2CO_3, K_2SiO_3, $K_2Si_2O_5$ die Zusammensetzungen der realisierbaren Schmelzen auf einer von K_2CO_3 zu $K_2Si_2O_5$ gehenden Kurve. Irgendeine Schmelze, deren Zusammensetzung nicht auf dieser Kurve liegt, wird ihre Zusammensetzung durch CO_2-Aufnahme oder CO_2-Abgabe so lange verändern bis der zugehörige Gleichgewichtszustand erreicht ist. Beispielsweise ist es bei den Temperaturen von 900 bis 1000° unmöglich, eine Schmelze zu erhalten, die nur aus Carbonat und Doppelsilikat besteht. Ebenso wird sich bei diesen Temperaturen das Metasilikat stets unter Bildung von Carbonat und $K_2Si_2O_5$ zersetzen, sofern wenigstens CO_2 vorhanden ist. Bei steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht durch CO_2-Abgabe nach der rechten Seite der Gleichung hin, so daß bei einer bestimmten Temperatur[1] die Gleichgewichtskurve mit den Seiten

[1] Sofern durch starke Dissoziation sich nicht vorher eine andere Gleichgewichtsbeziehung einstellt.

K_2CO_3—K_2SiO_3; K_2SiO_3—$K_2Si_2O_5$ zusammenfallen muß. Auch bei Anwesenheit von CO_2 ist dann K_2SiO_3 beständig. Über diese Temperatur läßt sich nichts Bestimmtes aussagen. Höchstens mag erwähnt werden, daß, wenn der Temperaturkoeffizient des CO_2-Verlustes bei steigender Temperatur ungefähr derselbe bliebe (was wohl kaum der Fall sein wird), diese Temperatur zwischen 1200 und 1300°

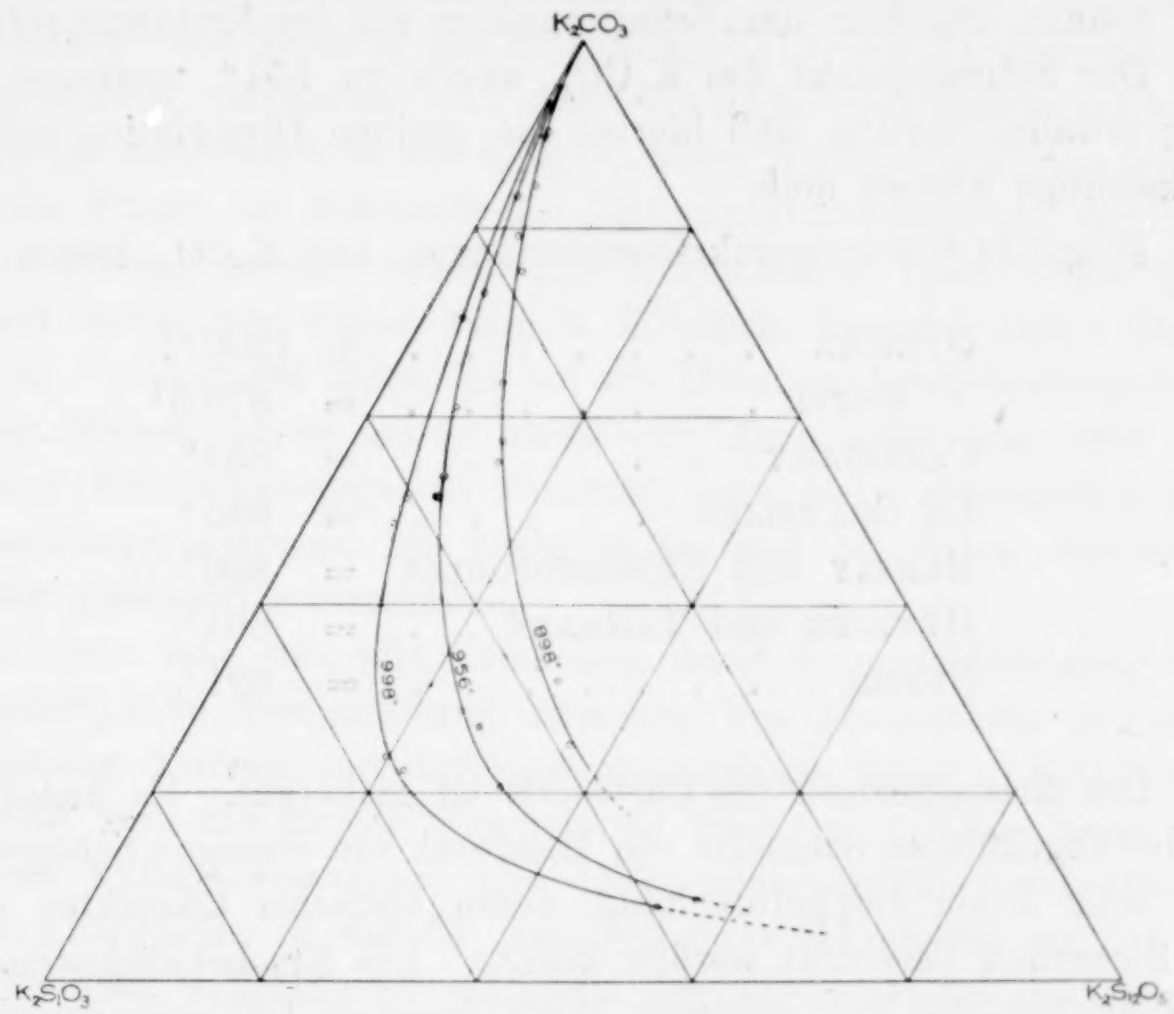


Fig. 5. Dreiecksdiagramm. Es zeigt die relativen Konzentrationen der Schmelzen an K_2CO_3, K_2SiO_3, $K_2Si_2O_5$ bei 898°, 956°, 998° im Gleichgewicht. Molekularprozente.

liegen würde. Wenn man im Gasofen K_2CO_3 mit der äquivalenten oder einer größeren Menge SiO_2 zusammenschmilzt, so beobachtet man bei 1400—1500° nach ca. $^1/_2$ Stunde noch kleine Mengen CO_2 in der Schmelze, allein dies steht nicht in Widerspruch mit den obigen Daten, weil die Abgabe des CO_2 ein Zeitphänomen ist. Immerhin mag ausdrücklich bemerkt werden, daß eine höhere Endtemperatur sehr wohl möglich ist.

Durch Temperaturerniedrigung verschiebt sich das Gleichgewicht gegen die Seite (K_2CO_3—$K_2Si_2O_5$) hin, so daß, wenn die Erstarrungsfläche nicht vorher erreicht würde, von einer bestimmten Temperatur an bei Zusatz von SiO_2 zu K_2CO_3 nur $K_2Si_2O_5$ und kein

K_2SiO_3 gebildet würde. Wie man sieht, wird in diesen Schmelzen das kieselsäureärmere Silikat durch hohe, das kieselsäurereiche Silikat durch tiefe Temperaturen begünstigt.

Die Kurven endigen alle bevor die Ecke $K_2Si_2O_5$ erreicht wird. Dies ist durch das Auftreten eines Bodenkörpers bedingt, mit anderen Worten durch Schneidung mit der Erstarrungsfläche. Die Endpunkte der drei Kurven entsprechen, soweit dies bestimmt werden konnte, ungefähr den Schnittpunkten mit der Erstarrungsfläche.

Der Schmelzpunkt des K_2CO_3 wurde zu 891° bestimmt. Es mag erwähnt werden, daß hierbei die geringe Dissoziation mit berücksichtigt werden muß.

Folgende Schmelzpunktsbestimmungen von K_2CO_3 liegen vor:

Quincke	=	1200°!
V. Meyer	=	878.6°
Carnelley	=	834°
Le Chatelier	=	885°
Ramsay und Eumorfopoulos	=	880°
Hüttner und Tammann . .	=	894°
Niggli	=	891°.

Die Kristallisation des Carbonats ist nicht gut. Es findet sich in der abgekühlten Schmelze ein Haufwerk von winzigen Schüppchen von sehr hoher Doppelbrechung, deren optischer Charakter nicht mit Sicherheit bestimmt werden konnte. Die Erscheinungsweise ist sehr ähnlich der von schlecht kristallisiertem Lithiumcarbonat (s. S. 265), so daß eine weitgehende Analogie nicht ausgeschlossen ist. In Schmelzen mit einem kleinen Prozentsatz von ursprünglich zugeführtem SiO_2 findet man beim Erhitzen bei ca. 880° einen kleinen thermischen Effekt. Ob dieser nahezu dem Eutektikum $K_2CO_3:SiO_3$ entspricht, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen, da zugleich die Umwandlungsreaktion stattfindet. Bei 900° sind, soweit die Gleichgewichtskurve gezeichnet ist, alle Gemische flüssig. Wenn man amorphes SiO_2 benutzt, kann man auch bei höherem ursprünglichen Kieselsäuregehalt Schmelzen sehr hoher Viskosität erhalten. Benutzt man Quarz, so tritt folgende Erscheinung auf. In geringem Maße schon früher, besonders aber in der Nähe des Schmelzpunktes von Kaliumcarbonat, findet unter Zersetzung des Quarzes Neubildung eines Kalisilikates statt. Erhitzen wir z. B. ein inniges Gemisch $1K_2CO_3 + 2SiO_2$ auf 900—1000°, so hat dieses Gemisch während

der ganzen Zeitdauer das Aussehen einer festen Substanz. Nach einer gewissen Zeit ist aber die Gesamtmenge des CO_2 ausgetrieben und der Tiegelinhalt besteht nun aus einer Menge von Kristallen einer Art, zusammen mit etwas Glas, dessen Menge (wie auch die von ev. unzersetztem Carbonat und Quarz) naturgemäß von der Innigkeit der Mischung abhängig ist. Die Erscheinung ist so zu erklären. Das Carbonat beginnt zu schmelzen unter gleichzeitiger Auflösung des Quarzes[1] und Bildung des Silikats $K_2Si_2O_5$. Es ist aber gerade genügend SiO_2 vorhanden, daß diese Reaktion vollständig verläuft, und da der Schmelzpunkt des $K_2Si_2O_5$ höher liegt, ist sofort in jedem diskreten Punkt der Schmelze die Sättigungskonzentration erreicht. Man hat also hier eine vollständige Umwandlung eines Gemisches, bei dem immer nur kleine Teile in flüssigem Zustand sind. Ganz ähnliche Verhältnisse liegen ja bei der Metamorphose, insbesondere bei der Metamorphose unter Streß vor, denn auch hier sind die Gesteine (Mineralgemenge) in Totalität stets fest, währenddem die Umwandlungsreaktionen im flüssigen Zustand an vielen diskreten Punkten gleichzeitig stattfinden.

Arbeitet man nun mit Gemengen, deren Zusammensetzung bei den betreffenden Temperaturen zwischen den Endpunkten der entsprechenden Kurven und der Zusammensetzung $2SiO_2 : 1K_2O$ liegt, so nimmt man die gleiche Erscheinung wahr; es entsteht aber (je nach der Zusammensetzung) eine mehr oder weniger beträchtliche Menge Flüssigkeit, in der die feste Substanz eingebettet ist.

Die feste Substanz ist somit die mit der Schmelze im Gleichgewicht sich befindliche Verbindung, deren Sättigungskonzentration erreicht ist. Daß dieser feste Körper tatsächlich $K_2Si_2O_5$ ist, geht aus folgendem hervor.

Ein inniges Gemisch von $1K_2CO_3 + 2SiO_2$ wandelt sich unter den günstigsten Bedingungen fast vollkommen in das kristallisierte Silikat um, während der gleichzeitige Gewichtsverlust innerhalb der Fehlergrenzen dem Gesamtverlust an CO_2 entspricht. Bei weniger SiO_2 entsteht eine zugleich flüssige Phase, die noch Carbonat enthält, bei mehr SiO_2 bleiben erhebliche Mengen Quarz unzersetzt zurück. Die Zusammensetzung des Silikats ist deshalb $K_2Si_2O_5$. Beim Erhitzen des am reinsten umkristallisierten $K_2Si_2O_5$ (sehr wenig Glas) ergab sich, daß bei 1005° noch alles fest, bei 1025° alles geschmolzen war. Der Schmelzpunkt ist daher $1015° \pm 10°$. Beim

[1] Die Umwandlung in Tridymit scheint nicht stattzufinden.

Erkalten der sehr viskosen Schmelze erstarrt alles zu Glas. Die von $K_2Si_2O_5$ ausgehende Sättigungsfläche ist somit durch vier Punkte bestimmt (Schmelzpunkt des $K_2Si_2O_5$, die drei Endpunkte [900°, 956°, 1000°] der Gleichgewichtskurven), sie zeigt die gewöhnliche Form, und zwar scheint die binäre Schmelzkurve: $K_2Si_2O_5$ — Eutektikum. — K_2SiO_3 ziemlich flach zu sein.

Die optischen Daten für das so erhaltene Kalisilikat verdanke ich Clarence N. Fenner. Die Untersuchung gestaltete sich der leichten Verwitterbarkeit der Kristalle wegen, sowie infolge von Reaktionen mit der Einbettungsflüssigkeit, schwierig.



Die Kristalle sind optisch zweiachsig negativ, mit mittlerer Doppelbrechung. Die Brechungsindizes sind $\gtrless 1.500$. Der Winkel der optischen Achsen ist ziemlich groß. Die Begrenzung der Kristalle ist selten gut, doch treten immer dieselben Formen auf wie sie Fig. 6 zeigt.

Die gemessenen Winkel sind $\alpha = 100—104°$, $\beta = 36—40°$.

In der Längsrichtung ist c, senkrecht zu der gezeichneten Fläche a. Einige der Kristalle zeigten perspektivische Formen vom Habitus eines mehr oder weniger rechtwinkligen Parallelepipidons (3 Pinakoide). Sehr häufig sind vollkommen geradlinige oder etwas unregelmäßige polysynthetische Vielingsbildungen parallel der Längsrichtung, die an Albitzwillinge erinnern. Die Auslöschungsrichtung bildet mit der Zwillingsebene einen sehr kleinen Winkel. Einzelindividuen zeigen oft innerhalb der Fehlergrenze parallele Auslöschung, einigermaßen erhebliche schiefe Auslöschung wurde nie wahrgenommen.

Es mag übrigens noch erwähnt werden, daß es G. W. Morey in diesem Laboratorium gleichzeitig gelungen ist, auf hydrothermalem Wege dieselbe Verbindung, ferner $K_2Si_2O_5 . H_2Si_2O_5$ und die analoge Verbindung $Na_2Si_2O_5$ darzustellen.[1]

Wir sind somit in großen Zügen sowohl über das Erstarrungsdiagramm der Schmelzen K_2CO_3, K_2SiO_3, $K_2Si_2O_5$ orientiert, wie über die quantitativen Verhältnisse des Gleichgewichtes. Daß der

---

[1] Nach F. Zambonini (Appendice Min. Vesuv. Mem. Att. R. Accad. Napoli. vol. XV. (2a) 12, 1912) kommt dem natürlichen Mineral Rivait die verwandte Formel $(Ca_1Na_2)Si_2O_5$ zu (etwas Na durch K ersetzt).

Schmelzpunkt von K_2SiO_3 nicht erhalten werden konnte, ist eben durch Gleichgewichtsbeziehungen begründet, weil diese Verbindung bei der betreffenden Temperatur nicht aus Carbonat und SiO_2, ohne Beimischung von Carbonat und Doppelsilikat, erhalten werden kann. Wenn man aber bei sehr hohen Temperaturen eine Schmelze von K_2SiO_3 unter CO_2-Ausschluß darstellt, erstarrt sie beim Abkühlen, soviel wir beobachten konnten, stets glasig.

Ob zwischen $K_2Si_2O_5$ und SiO_2 noch eine weitere kieselsäurereichere Verbindung auftritt, ist fraglich. Die Erhitzungssynthese $1\,K_2CO_3 + (2 + x)\,SiO_2$ ergab stets $K_2Si_2O_5$ + restierenden Quarz.

c) Theoretische Bemerkungen.

Da das Gleichgewicht $K_2CO_3 + K_2Si_2O_5 \rightleftarrows 2K_2SiO_3 + CO_2$ wohl eines der ersten seiner Art ist, das ausgearbeitet wurde, und da prinzipiell ähnliche Gleichgewichtsbeziehungen im magmatischen Schmelzflusse auftreten werden, mögen einige kurze theoretische Bemerkungen gestattet sein.

Wir können das Gleichgewicht definieren, als ein Gleichgewicht im variablen Schmelzfluß neben einer variablen Gasphase. Daß wir in Wirklichkeit die Gasphase als variabel ansehen müssen, trotzdem sie praktisch aus CO_2 besteht, geht aus der Theorie des Verteilungskoeffizienten einer Substanz zwischen Gas und Flüssigkeit hervor. Ob die Mengen eines Stoffes in der Flüssigkeit und im Dampf einander proportional sind oder nicht, hängt, soviel wir wissen, davon ab, ob die Molekulargrößen (Assoziation oder Dissoziation) in beiden Fällen dieselben sind. Vielleicht gilt auch unabhängig davon das Henrysche Gesetz in seiner einfachen Form nur für verdünnte Lösungen. Wie auch diese Beziehung in unserem speziellen Falle ist, durch das Gleichgewicht im Gasraum ist das Gleichgewicht in der Schmelze (und vice versa) bestimmt.

Nach dem Massenwirkungsgesetz sollte nun bei konstanter Temperatur $\frac{[K_2SiO_3]^2[CO_2]}{[K_2CO_3]\,[K_2Si_2O_5]} = \text{konst.}$ sein, wo wir durch die eckigen Klammern die „aktiven Massen“ in den Schmelzen ausdrücken wollen. Die in der Schmelze vorhandene aktive Masse von CO_2 ist bei diesem niedrigen Druck noch sehr gering, praktisch ist sie ja so klein, daß wir sie wohl mit Recht bei Berechnung der übrigen Konzentrationen vernachlässigen konnten.

Infolge dieser Schwerlöslichkeit von CO_2 in der Schmelze wird dessen Menge durch das Henrysche Gesetz bestimmt sein, das (bei

Annahme des gleichen Assoziationsgrades) zu folgender Formulierung führt:

$$c = \beta T \cdot \pi.$$

c ist die Konzentration von CO_2 in der Schmelze, T ist die absolut gemessene Temperatur, π ist der Partialdruck des CO_2 im Gas, β ist eine Funktion der Zusammensetzung der Schmelze und der Temperatur. π ist in allen Versuchen konstant, somit ist

$$c = \gamma \cdot T,$$

d. h. eine Funktion der Zusammensetzung der Schmelze und der Temperatur.

In verdünnten Lösungen ist die aktive Masse eines Stoffes gleich seiner molekularen Volumenkonzentration. Wenn wir das Massenwirkungsgesetz kinetisch ableiten, benutzen wir die idealen Gasgesetze. Es scheint daher von diesem Standpunkt aus begreiflich, daß in Anlehnung an die VAN DER WAALSche Gleichung in konzentrierten Lösungen ein Korrektionsglied als Funktion von $V \cdot T \cdot X$ notwendig ist.[1]

Die rein chemische Theorie[2] behauptet andererseits, daß das einfache Massenwirkungsgesetz auch in konzentrierten Lösungen gültig ist. Die aktiven Massen sind nach DOLEZALEK in allen Fällen die Mole einer Substanz dividiert durch die Gesamtzahl der Moleküle. Scheinbare Abweichungen sind auf Dissoziationen oder Assoziationen zurückzuführen.

Was wir in unserem speziellen Fall berechnen können ist offenbar nur das Produkt $\frac{[K_2SiO_3]^2}{[K_2CO_3]\,[K_2Si_2O_5]}$.

Dieses Produkt $\frac{[K_2SiO_3]^2}{[K_2CO_3][K_2Si_2O_5]} = K \cdot \frac{1}{[CO_2]} = k_1$ wo K die tatsächliche Gleichgewichts„konstante" ist.

k_1 könnte für eine gegebene Temperatur eine Konstante sein, wenn bei Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes (K = konstant) in der einfachen Form, die aktive Masse und somit die Konzentration, von CO_2 in der Schmelze unabhängig von deren Zusammensetzung

---

[1] Siehe z. B. P. H. J. HOENEN, *Zeitschr. phys. Chem.* 82 (1913), 695. Im Sinne von LEWIS enthalten die „aktiven Massen" die Korrektionsglieder selbst in sich, so daß, wenn wir die Aktivitäten der Substanzen in diesem Sinne kennen würden, das Massenwirkungsgesetz gültig wäre.

[2] F. DOLEZALEK, *Zeitschr. phys. Chem.* 83 (1913), 40, und frühere Arbeiten.

wäre. Das könnte ja, ohne Verstoß gegen das HENRYsche Gesetz innerhalb der Versuchsfehler der Fall sein. Wenn andererseits $[CO_2]$ in starker funktioneller Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schmelze steht, so wird, wenn seine Menge auch sehr gering ist, k_1 von einer Konstanten weit entfernt sein. Denselben Effekt hätten Nichtgültigkeit des Massenwirkungsgesetzes in seiner einfachen Form, respektiv auftretende Assoziationen usw. In beiden Fällen sollte aber k_1 für P und T konstant eine mehr oder weniger einfache Funktion der Schmelzzusammensetzung sein.

Versuchsnummer	III	IV	V	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XV
Anfangskonzentr. von SiO_2 (mol.)	10.2	10.9	15.7	23.8	31.9	36.1	37.3	48.8	49.9	52.6	59.6
k_1 (900°)	0.44	0.45	0.52	0.66	0.96	1.05	1.26	1.47	1.31	1.65	
								1.39			
k_2 (956°)	—	—	1.21	1.66	2.02	2.42	2.63	3.13	2.91	3.46	2.52
								3.02			
$\left(\frac{k_2}{k_1}\right)$	—	—	2.3	2.5	2.1	2.3	2.1	2.1	2.2	2.1	
								2.1			

Obenstehend finden wir die Funktionen k_1 (900°) und k_2 (956°) in der Reihenfolge zunehmenden Kieselsäuregehaltes zusammengestellt. Es war infolge des gleichen Potenzgrades in Zähler und Nenner gleichgültig, ob wir die Volumenkonzentration oder die Zahlen von DOLEZALEK benutzten. Wie man sieht, sind k_1 resp. k_2 von einer Konstanz weit entfernt, hingegen sind sie innerhalb der Versuchsfehler sehr einfache und vollkommen gleichsinnige Funktionen des Verhältnisses $\frac{SiO_2}{K_2O}$ in der Schmelze. Am besten ersieht man das aus der Fig. 7.

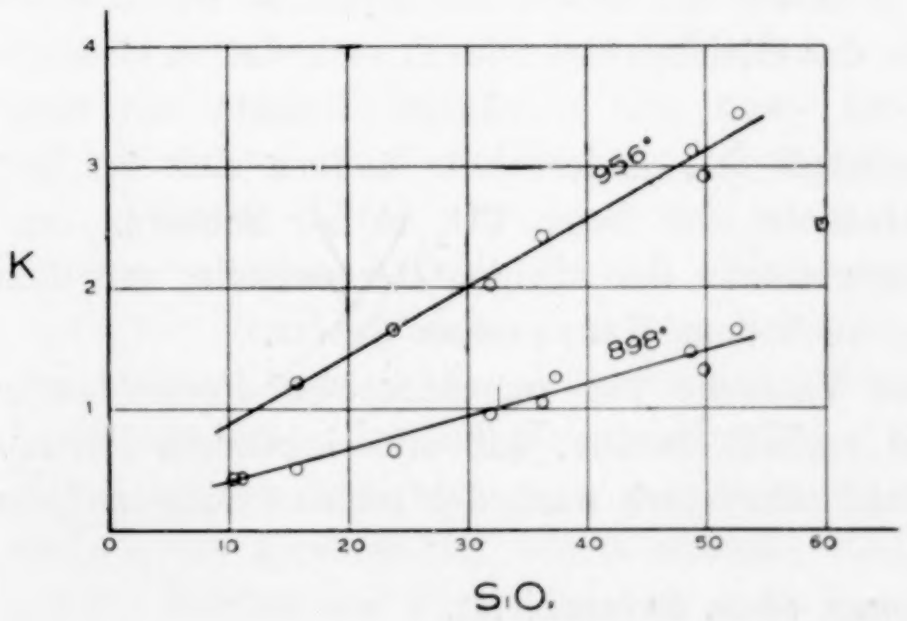


Fig. 7.
Das Diagramm zeigt die Beziehung zwischen k_1 und k_2 (898° u. 956°) und dem Molprozentgehalt von SiO_2.

Als Abszisse sind die Molekularprozente des ursprünglich vorhandenen SiO_2 aufgetragen ($SiO_2 = 0$, $K_2O = 100$). Ordinaten sind die Funktionen k_1 bzw. k_2.

Was nun aber von besonderem Interesse ist, und was diese Erörterungen veranlaßt hat, ist folgendes:

Wenn K_1 bzw. K_2 die wirklichen Gleichgewichtskonstanten für die nicht zu weit auseinanderliegenden Temperaturen T_1 und T_2 sind, so ist in verdünnten Lösungen

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{Q}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2},$$

wo Q die Wärmetönung, R die Gaskonstante ist. Das heißt $\frac{K_2}{K_1}$ ist eine weitere Konstante. Offenbar ist, wie aus der letzten Kolumne der obenstehenden Tabelle hervorgeht, für die untersuchten Mischungen innerhalb der Versuchsfehler auch $\frac{k_2}{k_1}$ konstant oder zum mindesten von einer Konstanten nicht weit entfernt. Wir wollen hier diese Tatsache nur registrieren ohne auf die mannigfaltigen Erklärungsmöglichkeiten einzugehen, die ja alle in der Luft schweben, weil wir die in unserem Falle gültige Ursache der Abweichungen von k_1 nicht kennen. Immerhin ist diese Konstanz sehr überraschend, in Verfolgung dieses Problemes würde sie zu speziellen (eigentümlichen) Annahmen über die Gaslöslichkeit bzw. die Molekularassoziationen führen.

d) Der Einfluß des Druckes auf das Gleichgewicht.

$$K_2CO_3 + K_2Si_2O_5 \rightleftharpoons 2K_2SiO_3 + CO_2.$$

Der Einfluß des Druckes auf dieses Gleichgewicht ist ein komplexer. Einerseits wird das Gleichgewicht durch veränderten Gesamtdruck etwas verschoben, weil der molekulare Umsatz mit einer Volumenänderung verknüpft ist, andererseits ändern sich die hier noch kleinen Konzentrationen der freien CO_2 in der Schmelze, und somit auch die Konzentrationen der übrigen Bestandteile, mit dem Partialdruck der CO_2, nach dem Henryschen Gesetz.

M. Wittorf[1] hat Versuche bei verschiedenem Partialdrucke von CO_2 gemacht und schließt daraus, daß mit sinkendem Partialdruck das Gleichgewicht sehr stark nach der rechten Seite unserer

[1] M. Wittorf, *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 187.

Gleichung $K_2CO_3 + K_2Si_2O_5 \rightleftarrows 2K_2SiO_3 + CO_2$ verschoben wird, daß, wie er sagt, die Schmelzen bei Steigerung des Partialdruckes von CO_2 von 0.07 bis zu 1 Atmosphäre erhebliche Mengen CO_2 aufnehmen. Allein bei seinen Versuchen war die Partialdruckänderung zugleich von einer ganz erheblichen Temperaturänderung begleitet, während der auf die Schmelze wirkende Gesamtdruck (1 Atmosph.) konstant blieb. Nun liegt die Änderung, die die Zusammensetzung seiner Schmelzen erleidet, in der Richtung der Temperaturverschiebung, und wenn die Differenz der beiden Temperaturen, die er angibt, annähernd richtig ist, kann sie ganz allein dadurch bedingt sein. Wie schon früher gesagt, konnten infolge seiner Versuchsanordnung (Platintiegel über offener Bunsenflamme) die Temperaturen nur sehr roh gemessen werden, tatsächlich geht aus unseren Versuchen (sowohl mit K_2CO_3 als auch mit Na_2CO_3) hervor, daß seine Temperaturen 50—100° höher waren als angegeben. Vergleichen wir nun folgende Zusammenstellung:

SiO_2 Mol-%	Wittorf		Niggli	
	Äquivalentverlust		Äquivalentverlust	
	870° 0.07 Atm.	780° 1 Atm.	1000° 1 Atm.	910° 1 Atm.
50	80.7	74.5	77	70
	$\Delta t = 90°$ entspricht 6.2		$\Delta t = 90°$ entspricht 7	

100 Moleküle SiO_2 verdrängen bei Wittorfs Versuchen bei 0.07 Atmosphären 80.7 Moleküle CO_2, das würde einer Temperatur entsprechen die etwas über 1000° liegt, da der reelle Gewichtsverlust bei 1000° nur 77 Äquivalente ist. Wittorfs Temperaturangaben sind 870 und 780°, d. h. die Temperaturdifferenz wäre 90°. Nun würde nach unseren Messungen, bei gleichbleibendem Partialdruck von CO_2, eine Temperaturänderung von 90° allein eine Verschiebung von ca. 7 Teilen zur Folge haben, während Wittorf eine solche von 6.2 Teilen fand, die er der Druckänderung zuschrieb. Die Änderung des Partialdruckes hätte somit, wenn seine Temperaturdifferenz richtig wäre (was wohl nicht der Fall ist), eher einen kleinen entgegengesetzten Einfluß. Übrigens geht aus einer später mitzuteilenden Vergleichung unserer Resultate mit den früheren hervor, daß auch in den Fällen, wo unter geringerem Partialdruck von CO_2 gearbeitet wurde, d. h. im halbbedeckten Tiegel über der Bunsenflamme, der Gang der Gewichtsänderung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ein gleicher ist, wie in unseren Versuchen, was bei einem großen Einfluß des Partialdruckes nicht der Fall wäre.

Versuchs-Nr.	Molekularprozent SiO_2 im ursprüngl. Gemisch	900°				956°				
		x 100 Mol SiO_2 verdr. x Mol CO_2	Molprozente im Gleichgewicht Na_2CO_3	Na_4SiO_4	Na_2SiO_3	x 100 Mol SiO_2 verdr. x Mol CO_2	Verlust in Prozent des ursprünglich. CO_2-Gehalt.	Molprozente im Gleichgewichte Na_2CO_3	Na_4SiO_4	Na_2SiO_3
I	7.1	174	91.8	6.0	2.2	—	—	—	—	—
II	8.0	165	90.9	5.9	3.2	182	15.8	90.8	7.6	1.6
III	10.1	151	88.1	6.1	5.8	169	19.1	87.8	8.4	3.4
IV	12.3	139	85.1	5.9	9.0	—	—	—	—	—
V	12.5	137	84.9	5.5	9.6	160	22.8	84.3	9.4	6.3
VI	16.1	135	79.5	7.1	13.4	—	—	—	—	—
VII	22.3	Fest + Flüssig				144	41.7	66.3	14.7	19.0
VIII	23.2	„				140	42.6	65.5	13.9	20.6
IX	25.6	„				141	48.6	59.6	16.3	24.1
X	26.1	„				138	50.0	58.1	16.3	25.6
XI	30.0	(Mittel aus 2 Bestimmungen) Fest + Flüssig				135	—	47.8	18.9	33.3
XII	33.1	Fest + Flüssig				134	66.4	40.3	20.3	39.4
XIII	37.1	„				Fest + Flüssig				
XIV	50.0	Fest				Fest = 100	Fest = 100	0	0	100

Theoretisch läßt sich das leicht einsehen. Der Gesamtdruck, der auf die Schmelze wirkte, war auch bei WITTORFS Versuchen 1 Atmosphäre, nur der Partialdruck des CO_2 war kleiner. Der Haupteinfluß, wenn nicht der alleinige, ist daher bei konstantem Gesamtdruck und verändertem Partialdruck der nach dem HENRYschen Gesetz. Es wird sich die Menge des freien CO_2 in der Schmelze ändern; da aber diese Menge bei so geringen Drucken noch sehr klein ist, ist auch der Einfluß ein geringer.

Wenn der Gesamtdruck gleich dem Drucke des CO_2 ist und wir diesen verändern, wird der Einfluß der Größenordnung nach ein anderer sein. Denken wir uns einen sehr hohen Druck von CO_2. Solange das entstehende CO_2 gasförmig ist, findet die Reaktion mit einer erheblichen Volumenvergrößerung nach der rechten Seite hin statt. Zunehmender Druck

würde daher das Gleichgewicht nach links verschieben. Wenn andererseits das entstehende CO_2 vollständig in die flüssige Phase aufgenommen würde, wäre die Volumenänderung während der Reaktion gering; ob Zunahme oder Abnahme können wir nicht sagen. Zunehmender Druck von CO_2 in der Gasphase erhöht nun aber nach dem HENRYschen Gesetz seine Konzentration in der flüssigen Phase. Die beiden Druckeinflüsse könnten sich somit entgegenarbeiten und der resultierende Einfluß ist von der Zunahme der Gaslöslichkeit in der Schmelze bei steigendem Druck abhängig.

Wir haben diesen Punkt deswegen etwas ausführlicher diskutiert, weil ganz ähnliche Verhältnisse im magmatischen Schmelzflusse auftreten mögen, woraus man ersieht, daß auch dort bei Gleichgewichtsverschiebungen durch Druck zwischen schwerflüchtigen und leichtflüchtigen Komponenten, stets die Gaslöslichkeit mit in Betracht gezogen werden muß.

Das Gleichgewicht zwischen Natriumcarbonat und Kieselsäure.

In ganz analoger Weise wie das Gleichgewicht zwischen K_2O, SiO_2 und CO_2 wurde bei 900 und 956° das Gleichgewicht zwischen Na_2O, SiO_2, CO_2 im Schmelzfluß unter dem Drucke von 1 Atmosphäre CO_2 studiert. Wir begnügen uns daher mit der Mitteilung der Daten. Die Tabelle auf S. 256 sowie die Fig. 8 u. 9 enthalten alle wünschenswerten Einzelheiten.

Berechnen wir wieder den CO_2-Verlust in Äquivalentprozenten des ursprünglich vorhandenen SiO_2. Die Zahlen der ersten Kolumne für jede Temperatur der Tabelle geben also an, wie viel Moleküle CO_2 von 100 Molekülen SiO_2 verdrängt wurden. Wiederum sinkt mit zunehmendem ursprünglichem SiO_2-Gehalt die Zahl der ersetzten Moleküle. Sie liegt aber diesmal zwischen 200 und 100, d. h. zwischen 2 Äquivalenten und 1 Äquivalent. Am besten ersichtlich ist dies aus der Fig. 8. Als Abszisse sind die ursprünglichen Molekularprozente SiO_2 aufgetragen, d. h. die Anzahl der Mole SiO_2 auf 100 Mole ($SiO_2 + Na_2O$) in der Schmelze. Ordinaten sind die vorhin genannten Äquivalentprozente. Wie man sieht, sind die Kurven sehr steil, dennoch liegen die erhaltenen Punkte ziemlich gut auf ihnen. Die Endpunkte der Kurven für ein homogenes flüssiges Gleichgewicht fallen mit den Enden der vollgezogenen Linien zusammen. Bei größerem Kieselsäuregehalt tritt als Bodenkörper Na_2SiO_3 auf. Bei 50 Molekularproz. SiO_2 entsteht tatsächlich das Metasilikat unter Verdrängung alles ursprünglich vorhandenen CO_2. Die metastabile

Verlängerung der Verdrängungskurven muß daher zu dem Punkte *M* gehen. (Bei 50 Molproz. SiO_2 Verdrängung von 1 Äquivalent CO_2 = Gesamtgehalt des CO_2 in den ursprünglichen 50 Molen Carbonat.) Wir haben die Form dieses metastabilen Verlängerungsstückes für die Temperatur 956° gestrichelt gezeichnet. Wir werden bald sehen,

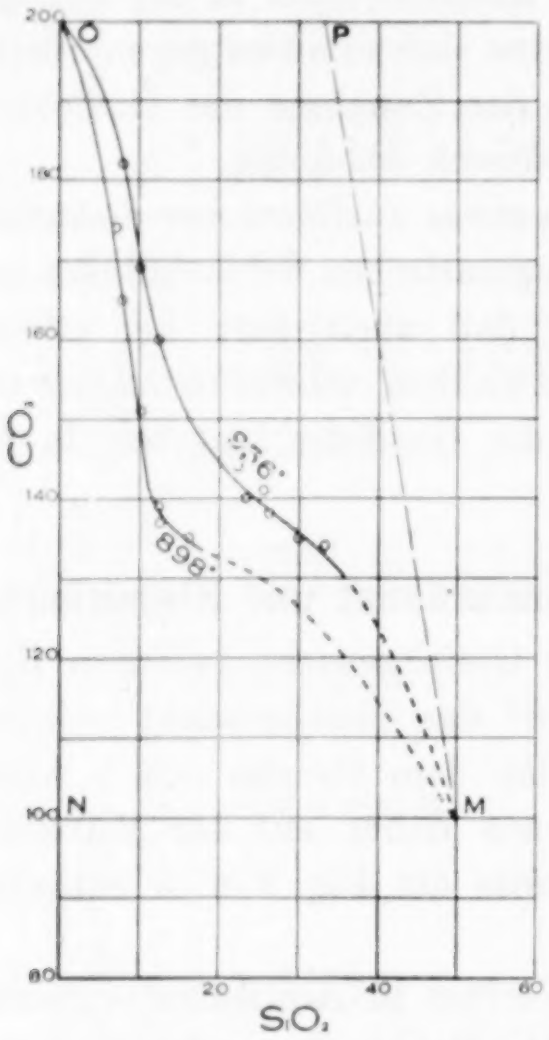


Fig. 8. Das Diagramm zeigt die Beziehung zwischen der Zahl der Mole CO_2, die im Gleichgewicht durch 100 Mole SiO_2 (bei 898 u. 956°) verdrängt werden und den Molekularprozenten von SiO_2 in der ursprünglichen Mischung $x_1\ Na_2CO_3 + x_2\ SiO_2$.

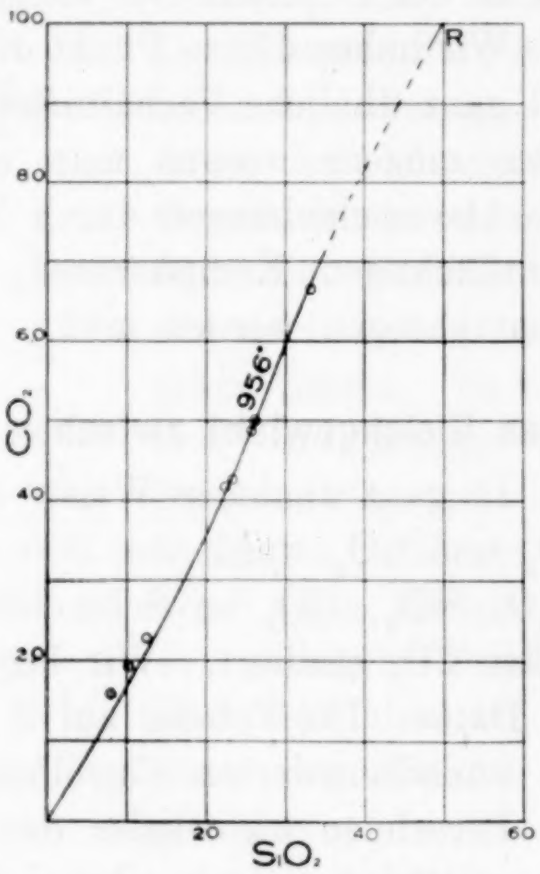


Fig. 9. Das Diagramm zeigt bei 956° die Beziehung zwischen der Menge des verdrängten CO_2 (als %-Gehalt der ursprünglichen Menge) und dem ursprünglichen molekularen %-Gehalt von SiO_2 im Gemisch von $x_1\ Na_2CO_3 + x_2\ SiO_2$.

daß die Form der Isothermen mit dem Gleichgewicht in Übereinstimmung ist. Wir haben für die Temperatur 956° auch die CO_2-Verluste in Prozenten des ursprünglichen Gesamtgehaltes des CO_2 (alles Na_2O als Carbonat) berechnet.

Die entsprechende Kurve wird durch Fig. 9 dargestellt. Wie man sieht, tendiert diese Kurve zum Punkte *R* hin, d. h. bei 50 Molproz. SiO_2 wird alles CO_2 des Carbonats ausgetrieben. Dieser Punkt *R* kann ja in Wirklichkeit erhalten werden, nur ist bei 956° die ihm entsprechende Verbindung Na_2SiO_3 noch fest. Wie man

sieht, finden sich somit in den Schmelzen, die man durch Einführen von weniger als der äquivalenten Menge SiO_2 in Na_2CO_3 erhält, außer dem restierenden Teil von Na_2CO_3, das Metasilikat und ein Silikat, das mehr Na_2O enthält. Daß dieses letztere Silikat das Orthosilikat Na_4SiO_4 ist, geht daraus hervor, daß die Verlustkurven der Fig. 8 zu 200 tendieren. Wenn sich das Orthosilikat bildet, muß tatsächlich die doppelte Äquivalentmenge CO_2 ausgetrieben werden.

Das in Frage kommende Gleichgewicht ist somit

$$Na_2CO_3 + Na_2SiO_3 \rightleftharpoons Na_4SiO_4 + CO_2.$$

Überlegungen auf Grund des Massenwirkungsgesetzes, wie wir sie beim Kalicarbonat-Silikatgleichgewicht angestellt haben, führen auch hier zu vollkommener Übereinstimmung zwischen diesem Gleichgewicht und den für die CO_2-Verluste erhaltenen Daten. Es mag übrigens gebührend erwähnt werden, daß MALLARD[1] aus seinen Versuchen schon vollkommen richtig dieses Gleichgewicht ableitete. Bevor wir zur Berechnung der quantitativen Verteilung der Stoffe im Gleichgewicht übergehen, wollen wir noch kurz die Genauigkeit der Daten prüfen. Im allgemeinen ist das Kalicarbonat-Silikatsystem der Untersuchung günstiger. Die Verdampfungsverluste des Natriumcarbonats sind etwas größer, eine teilweise Kompensation tritt dadurch ein, daß sich das Gleichgewicht in kürzerer Zeit einstellt. Ferner ist das Na_2O-System sensibler auf rasche Fixierung des Gleichgewichtszustandes, weil in den leichtflüssigen Schmelzen einer kleinen Änderung des Gleichgewichtes eine ziemlich große CO_2-Aufnahme oder Abgabe entspricht. Es mögen daher die erhaltenen Daten infolge kleiner konstanter Versuchsfehler vielleicht nicht die für die entsprechenden Temperaturen ganz genauen sein; an der Kontinuität und der Form der Kurven, sowie der Art des Gleichgewichtes und dessen Temperaturverschiebung ändert aber diese Einschränkung natürlich nichts.

Natriumcarbonat für sich geschmolzen zeigt ebenfalls eine kleine Dissoziation unter CO_2-Abgabe. Die Größenordnung dieser Dissoziation ist dieselbe wie beim Kalicarbonat ($<1\,\%$), die schwer genau bestimmbaren Werte sind aber im allgemeinen etwas höher als bei Kalicarbonat.

N. M. WITTORF fand, daß auch das getrocknete Na_2CO_3, das er benutzte, keine Alkalien enthielt, wohl aber $0.4\,\%$ nach der Schmelzung beim Druck von 0.07 Atmosphären CO_2.

[1] MALLARD, *Ann. Chim. Phys.* [4] 28 (1873), 105.

Das geschmolzene Na_2CO_3 gab ferner in wässeriger Lösung mit Silbersalpeter einen dunkelbraunen Niederschlag, währenddem geschmolzenes K_2CO_3 nur einen hellgrauen Niederschlag ergibt. Wenn man auch, wie aus meinen Parallelversuchen hervorgeht, die angegeben Zahlen nur als Annäherungswerte betrachten kann, scheint es doch, daß bei derselben Temperatur die Dissoziation der

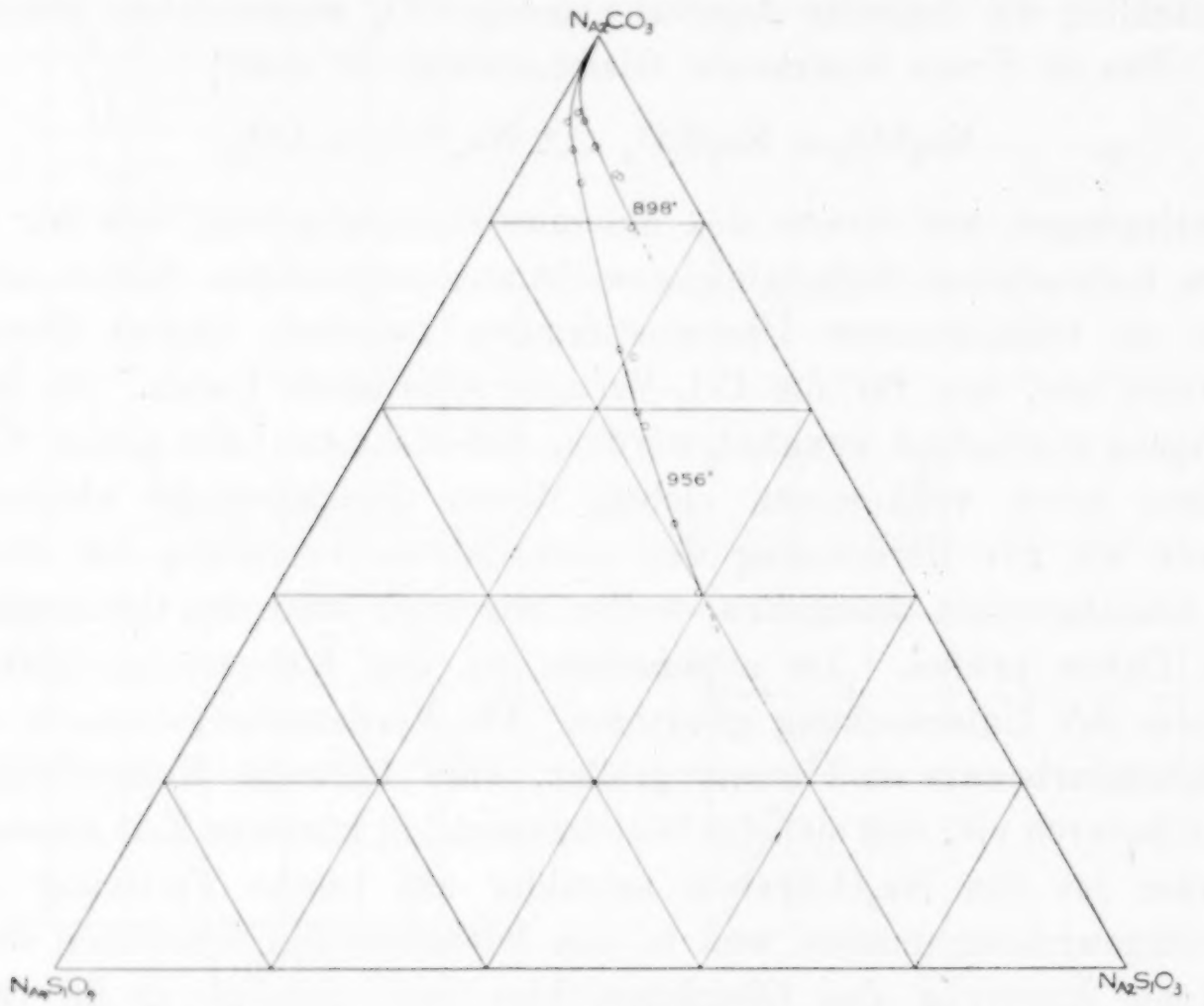


Fig. 10. Dreiecksdiagramm. Daraus ist die relative Konzentration der Schmelze an Na_2CO_3, Na_4SiO_4, Na_2SiO_3 im Gleichgewicht bei 898 und 956° ersichtlich. Molekularprozente.

Natriumcarbonatschmelzen um ein geringes größer ist als die der Kaliumcarbonatschmelzen, ohne aber zwischen 900 und 960° 1% zu erreichen.

Die Schmelzen färben sich im Platintiegel nicht, so daß man die Zurückdrängung der kleinen Dissoziation durch SiO_2-Zusatz nicht optisch verfolgen kann. In bezug auf die Löslichkeit von freiem CO_2 in der Schmelze gelten die gleichen Bemerkungen wie beim erstbehandelten System. Man kann also auch hier die quantitative Verteilung der Stoffe im Gleichgewicht berechnen. Die Werte finden sich in der Tabelle auf S. 256 zusammengestellt, die entsprechende ternäre Konzentrationsfigur ist aus dem Diagramm Fig. 10 ersichtlich. Die bezüglichen Temperaturen sind eingezeichnet. Die

Kurven sind sehr kurz, weil bald die ausgedehnte Sättigungsfläche von Na_2SiO_3 geschnitten wird. Die Form der Kurven ist auch die, die für niedrigere Temperaturen im K_2O-System zu erwarten wäre (wenn dort nicht Erstarrung eintreten würde); die scharfe Umbiegung in der Nähe des Na_2CO_3-Poles ist deshalb nötig, weil infolge der Gleichgewichtsbeziehungen die Kurven mehr oder weniger asymptotisch zur Kante Na_2CO_3—Na_4SiO_4 einmünden müssen.

Wiederum verschiebt sich mit steigender Temperatur das Gleichgewicht zugunsten des kieselsäureärmeren Silikats. Bei einer höheren Temperatur würden somit die Seiten Na_2CO_3—Na_4SiO_4 und Na_4SiO_4—Na_2SiO_3 des Konzentrationsdreiecks Fig. 10 bei einer niedrigeren Temperatur die Seite Na_2CO_3—Na_2SiO_3 erreicht. Dies erklärt nun auch die Form der Isothermen der Fig. 8. Denken wir uns den Fall, daß im Konzentrationsdreieck Fig. 10 die Seite Na_2SiO_3—Na_2SiO_3 erreicht würde, dann könnte sich bloß Na_2SiO_3 bilden. Die Isotherme in der Fig. 8 würde dann der Linie *N M* entsprechen. Denken wir uns andererseits, daß die Seiten Na_2CO_3—Na_4SiO_4, Na_4SiO_4—Na_2SiO_3 erreicht würden. Bis zu 33.3 Molproz. SiO_2 würden sich nur Orthosilikat, bei höherem SiO_2-Gehalt Orthosilikat + Metasilikat bilden. *O P M* wäre die zugehörige Isotherme in Fig. 8. Zwischen diesen beiden Endstadien liegen die tatsächlichen Isothermen des Gleichgewichtes

$$Na_2CO_3 + Na_2SiO_3 \rightleftarrows Na_4SiO_4 + CO_2.$$

Denkt man sich die ganze Figur *O P N M* mit Isothermen ausgefüllt, so sieht man sofort, daß bei höheren Temperaturen, entsprechend der Ecke *P*, eine nach oben konvexe Biegung vorherrschen muß bei tieferen Temperaturen, entsprechend der Ecke *N*, eine nach unten konvexe Biegung. Mittlere Isothermen werden somit beide Biegungen aufweisen müssen, was tatsächlich der Fall ist.

Ganz analoge Betrachtungen gelten übrigens für das erstbehandelte System, auch dort ist ja die Form der Isothermen der Fig. 2 eine ähnliche.

Die Kurven der Fig. 10, die das Gleichgewicht im homogenen System angeben, sind sehr kurz. Die Endpunkte entsprechen ziemlich genau den Sättigungspunkten, d. h. in kieselsäurereicheren Mischungen tritt bei den betreffenden Temperaturen eine feste Phase als Bodenkörper auf. Dieser feste Körper ist Na_2SiO_3. Man sieht somit, daß die Sättigungsfläche des Metasilikats sehr ausgedehnt ist.

Der eutektische Punkt zwischen Na_2CO_3 und Na_2SiO_3 liegt sehr nahe der Seite von Na_2CO_3.

Die Schmelztemperatur des Natriumcarbonats wurde von HÜTTNER und TAMMANN[1] zu 853°, die des Metasilikats von R. WALLACE[2] zu 1018° bestimmt.

Die Darstellung gut kristallisierten Na_2SiO_3 gelingt wieder auf dem Wege der Erhitzungssynthese, indem man ein inniges Gemenge von 1 Äquivalent Quarz und 1 Äquivalent Carbonat auf 900 bis 1000° längere Zeit erhitzt. Ist weniger Quarz zugegen, so erhält man, wie oben bemerkt, ein heterogenes System, oder man erreicht bei niedrigerem Kieselsäuregehalt die homogenen Gleichgewichtskurven. Man könnte natürlich auch das heterogene Gleichgewicht quantitativ bestimmen, allein diesbezügliche Versuche zeigten, daß ohne eine Schüttelvorrichtung nur angenähert übereinstimmende Werte erhalten werden können.

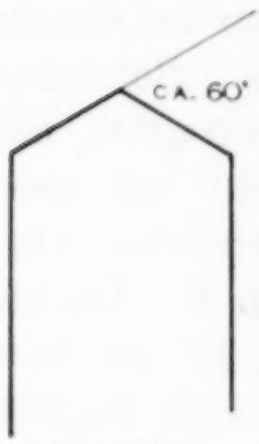


Fig. 11.

Die Kristalle von Na_2SiO_3 zeigten nach gemeinsam mit C. N. FENNER vorgenommenen Bestimmungen folgende Eigenschaften. Die Form der Kristalle ist mehr oder weniger prismatisch, Endflächen sind hier und da entwickelt, dann weicht der Winkel zwischen den Terminalflächen nicht viel von 60° ab. (Siehe Fig. 11.)

Faserige und sphärolithische Entwickelung ist häufig.

Der Brechungsindex $\gamma = 1.520$, $\alpha =$ deutlich niedriger.

In der Längsrichtung findet sich immer γ, die Auslöschung auf der Breitseite immer gerade; ob die Faserformen eine kleine schiefe Auslöschung aufweisen, läßt sich infolge der geringen Dicke nicht entscheiden. Trotz ziemlich guter Entwickelung der Kristalle konnte die Interferenzfigur nicht befriedigend bestimmt werden, weil Schnitte senkrecht zu den Achsen nicht gefunden werden konnten. Anzeichen sind vorhanden, daß bei großem Achsenwinkel der optische Charakter negativ ist, mit $\alpha \perp$ zur Längsrichtung.

Sehr gut entwickelte Spaltbarkeit parallel *c*. Diese Spaltbarkeit ist sowohl auf Flächen mit höherer Doppelbrechung (mehr faserig) wie auf Flächen mit niedriger Doppelbrechung (Breitseite) sichtbar, so daß eine Spaltbarkeit nach zwei Pinakoiden vermutet werden

---

[1] HÜTTNER und TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 215.

[2] R. WALLACE, *Z. anorg. Chem.* **63** (1909), 1.

kann (100) (010). Die Größe der Doppelbrechung auf der Breitseite der Kriststalle wurde in vier Messungen bestimmt, die die Werte 0.017; 0.012; 0.014; 0.014 ergaben.

In Versuchen mit Na_2SiO_3 und $RSiO_3$ hat WALLACE[1] die Kristallform des Natriummetasilikats ebenfalls beschrieben. Seine erhaltenen Kristalle waren viel schlechter ausgebildet, die wenigen Daten, die er mitteilt, stimmen aber im allgemeinen mit unseren Beobachtungen überein.

Wenn man mehr SiO_2, als dem Verhältnis $1\,Na_2CO_3$ zu $1\,SiO_2$ entspricht, mit Natriumcarbonat zusammen erhitzt, entsteht in meinen Versuchen immer Na_2SiO_3 + restierender Quarz. WALLACE[2] glaubt, daß im Schmelzfluß $Na_2SiO_3 : SiO_2$ kein kieselsäurereicheres Silikat als das Metasilikat auftritt, daß dieses aber etwas SiO_2 in feste Lösung aufnehmen könne. Trotzdem in dieser Beziehung unsere Versuche in scheinbarer Übereinstimmung stehen, heißt das natürlich nicht, daß unter anderen Bedingungen ein kieselsäurereicheres, wasserfreies Natronsilikat nicht entstehen kann. Tatsächlich ist es ja in noch unveröffentlichten Versuchen G. W. MOREY in diesem Laboratorium gelungen, die $K_2Si_2O_5$ analoge Verbindung $Na_2Si_2O_5$ hydrothermal darzustellen.

Das System Lithiumcarbonat + Siliciumdioxyd.

Es wurden sehr viele analoge Versuche im System Li_2CO_3 + SiO_2 bei 900° vorgenommen. Doch erachten wir die erhaltenen Daten nicht für publikationsreif, da eine Reihe von Fehlerquellen bei dieser Methode nicht vermieden werden konnten. Der Verdampfungsverlust des Li_2CO_3 ist viel erheblicher als der der übrigen Alkalicarbonate. Das verdampfende Li_2O (oder Li_2CO_3) greift aber auch im CO_2-Strom Platin an. Wahrscheinlich vermögen kleine Spuren von Sauerstoff, die bei der Versuchsanordnung kaum entfernbar sind, eine Oxydation zu dem reaktionsfähigen Peroxyd zu veranlassen. Dabei verändert der Platintiegel unter starker Verfärbung sein Gewicht, und da den Lithiumverbindungen selbst ein kleines spezifisches Gewicht zukommt, werden zum mindesten bei kleinem SiO_2-Gehalt diese Fehlerquellen unangenehm bemerkbar.

Die erhaltenen Daten erlauben wohl qualitativ über das Gleichgewicht etwas auszusagen, nicht aber quantitativ, und es dünkt uns

---

[1] R. C. WALLACE, *Z. anorg. Chem.* **63** (1909), 1—48.

[2] l. c.

besser, die nach dieser Methode erhaltenen Werte nicht zu publizieren, sondern später auf anderem Wege zu versuchen, die genaueren Zahlen zu finden.

Alles CO_2 wird ausgetrieben, wenn auf 1 Mol SiO_2 2 Mole Li_2CO_3 kommen, es bildet sich dabei das schön kristallisierte Orthosilikat Li_4SiO_4. Ist der Kieselsäuregehalt geringer, so vertreibt das anwesende SiO_2 relativ mehr CO_2. Der Bildung des Orthosilikats entspricht ein Äquivalentprozentverlust von 200. Bei kleinerem Kieselsäuregehalt liegt nach unseren Befunden der Äquivalentprozentverlust zwischen 200 und 400. Es muß sich also in den Schmelzen ein kieselsäureärmeres Subsilikat bilden. Dieses Subsilikat ist sehr wahrscheinlich $Li_8SiO_6 = 4\,Li_2O.1\,SiO_2$, da bei ganz kleinem SiO_2-Gehalt der Wert gegen 400 hintendiert. Es zeigte sich zwischen 5 und 10% SiO_2 (molekular) eine Unregelmäßigkeit, die die Bildung eines Doppelsalzes nicht ausschließen würde, allein die optischen Untersuchungen ergaben nichts derartiges. Vermutlich ist diese Unregelmäßigkeit nur auf die oben erwähnten Fehlerquellen zurückzuführen.

Was also vollkommen sichergestellt ist, ist folgendes: Ein Gleichgewicht bildet sich. Das kieselsäurereichste Silikat ist Li_4SiO_4. In den Schmelzen muß, wie auch schon aus den Versuchen von N. M. Wittorf hervorgeht, ein kieselsäureärmeres Silikat, resp. ein Assoziations-(oder Dissoziations-)produkt davon, existieren.

Nur sehr wahrscheinlich ist, daß das vorhandene Gleichgewicht folgender Umsetzung entspricht:

$$2\,Li_2CO_3 + Li_4SiO_4 \rightleftarrows Li_8SiO_6 + 2\,CO_2.$$

Wie man sieht, würde die quantitative Bestimmung dieses Gleichgewichts schon deshalb schwieriger sein, weil die Äquivalentverlustkurven sehr steil sind, steigen sie doch von 33.3 Molproz. SiO_2 zu 0 Molproz. SiO_2 von 200 zu 400 an.

Im Konzentrationsdreieck R_2O—SiO_2—CO_2 (Fig. 13) kann die ungefähre Lage der Gleichgewichtskurve schon aus unseren Versuchen angegeben werden, weil hier bei kleinem SiO_2-Gehalt die Unregelmäßigkeiten nicht von großem Belang sind. Wir haben daher für 900° die angenäherte Lage der Kurve gestrichelt gezeichnet.[1] (S. Fig. 13.)

[1] Der Punkt ist der experimentell erhaltene Endpunkt; bei größerem SiO_2-Gehalt entsteht festes Li_4SiO_4 neben einer Schmelze von dieser Zusammensetzung.

Die Schmelzen von Lithiumcarbonat-Lithiumsilikaten kristallisieren leicht, nur das immer in geringen Mengen zu erwartende Subsilikat konnte nicht einwandfrei identifiziert werden. Wir teilen nachfolgend die erhaltenen optischen Daten mit.

Die optischen Daten des aus dem Schmelzfluß kristallisierten Li_2CO_3 stimmen nach den Beobachtungen von C. N. Fenner mit denen von Mallard[1] überein.

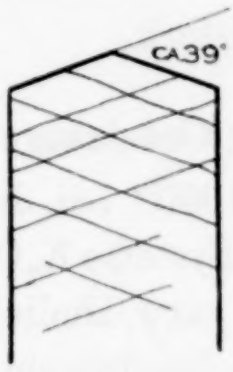


Fig. 12 a.

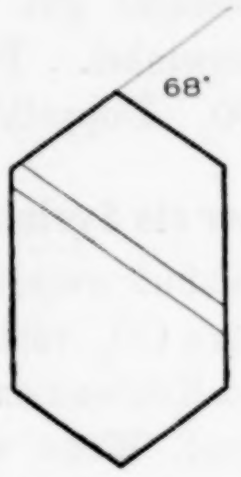


Fig. 12 b.

Li_2CO_3

Viele Spaltblättchen sind sichtbar, wie die Fig. 12a und b zeigen.

Zwillingsbildungen, in der Erscheinungsweise ähnlich denen des Calcits, sind häufig sichtbar. Die spitze Bisektrix ist α. Optisch sind die Kristalle negativ. Der in der Luft austretende Achsenwinkel wurde zu ca. 23° gemessen (Mallard $2E$ = ca. 24°), γ und β ungefähr 1.57 (Mallard $\beta = 1.567$, $\gamma = 1.572$), α erheblich kleiner als 1.455 (Mallard $\alpha = 1.428$), entsprechend der niedrigsten Lichtbrechung der zur Verfügung stehenden Einbettungsflüssigkeiten. Doppelbrechung $\gamma - \alpha$ also sehr groß.

Wenn auch die Kalium- und Natriumcarbonate nicht in guten Kristallen erhalten werden konnten, scheint mir eine große Analogie in der Kristallisation derselben im Vergleich mit der des Lithiumcarbonats vorzuliegen. Dies trifft zum mindesten zu für die hohe Doppelbrechung, sowie für häufige Spaltrisse und Zwillingsbildung.

Hautefeuille und Margottet, Bull. soc. min. fr. **4** (1881), 242, erhielten Li_4SiO_4 aus Lithiumchloridschmelzen in pseudohexagonalen Kombinationen eines rhombischen Prismas von ca. 61°.

R. Ballo und E. Dittler, Z. anorg. Chem. **76** (1912), 58, erhielten aus dem Schmelzfluß zellig angeordnete Kristalle mit dem Brechungsexponenten zwischen 1.6158 und 1.6235. Die Kristalle

[1] Mallard, *Bull. soc. min.* **1892**, 15, 21.

sollen optisch zweiachsig mit sehr kleinem Achsenwinkel oder optisch einachsig sein. Stets positiv.

Die Beobachtungen von C. N. Fenner an unseren Erhitzungspräparaten sind die folgenden:

Unregelmäßige, gleichdimensionale Körner ohne Kristallbegrenzung. Charakteristisch ist eine albitähnliche Zwillingsbildung mit großem Auslöschungswinkel. Eine zweite, dazu geneigte Zwillingsstreifung ist weniger gut entwickelt. Optisch zweiachsig mit sehr kleinem Achsenwinkel. Positiv. Mittlere Lichtbrechung in der Nähe von 1.600. Doppelbrechung mittelstark.

Allgemeines über die Systeme Alkalioxyde:Kieselsäure:Kohlendioxyd.

Im Schmelzfluß zwischen 900 und 1000° bei dem Drucke von einer Atmosphäre CO_2 verhalten sich die Systeme K_2O, Na_2O, Li_2O + Kieselsäure und Kohlendioxyd prinzipiell ganz ähnlich, im einzelnen aber verschieden. Wenn wir SiO_2 zu geschmolzenem Alkalicarbonat zufügen, so wandelt sich, solange umgesetztes Carbonat zurückbleibt, alles SiO_2 in Silikate um. Es findet somit in der Schmelze ein Gleichgewicht zwischen Carbonat und Silikaten von verschiedenem

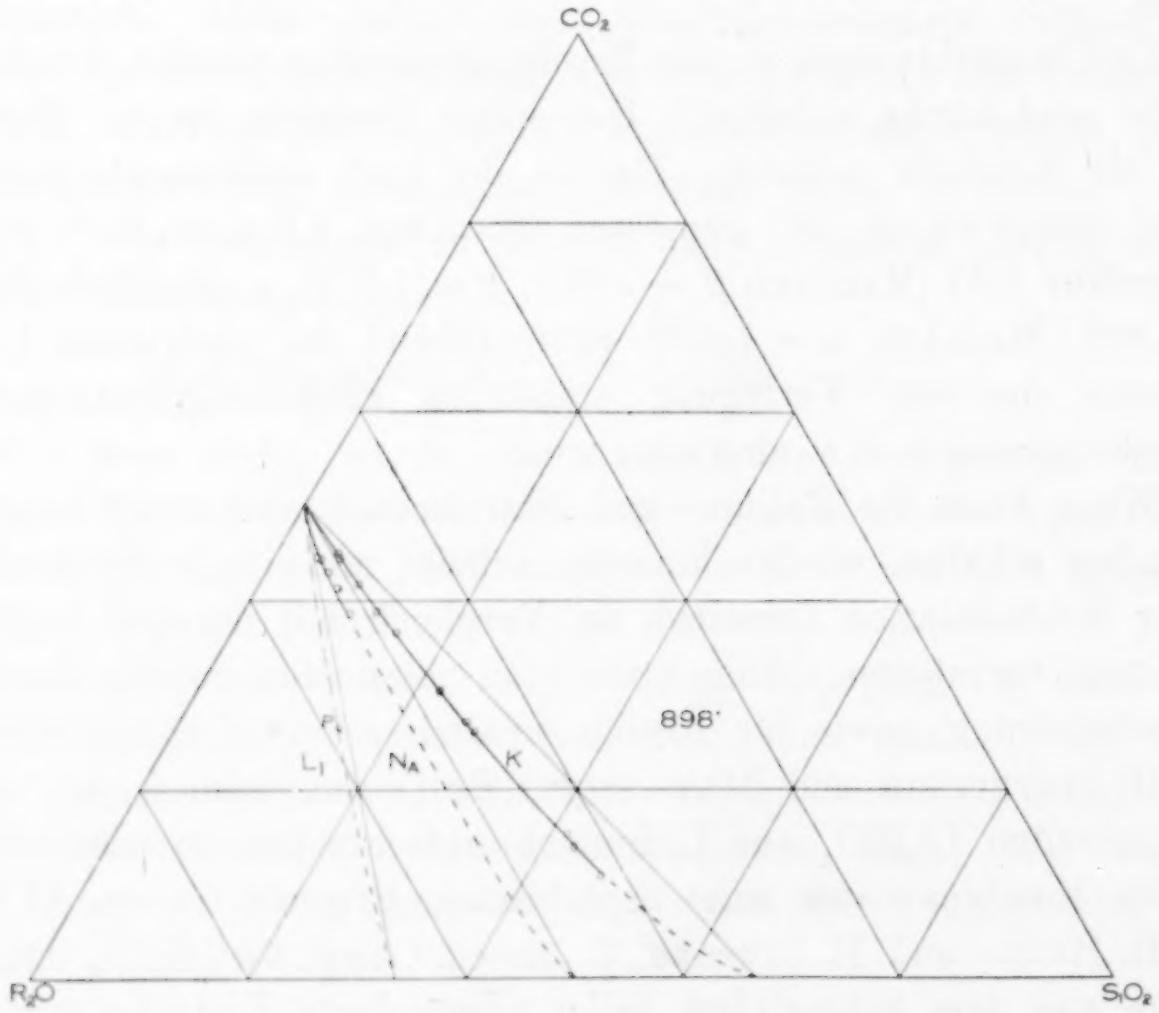


Fig. 13. Dreiecksdiagramm. Es zeigt die relative Konzentration der Schmelzen im Gleichgewicht an R_2O, SiO_2 und CO_2 (R = K, Na, Li). Temperatur 898°. Molekularprozente.

Kieselsäuregehalt statt. Die festen Phasen, die auftreten, sind daher nie SiO_2, sondern Silikate oder das Carbonat.

In dem untersuchten Temperaturgebiet kann die Menge des in der flüssigen Phase im Gleichgewicht sich befindlichen Carbo-

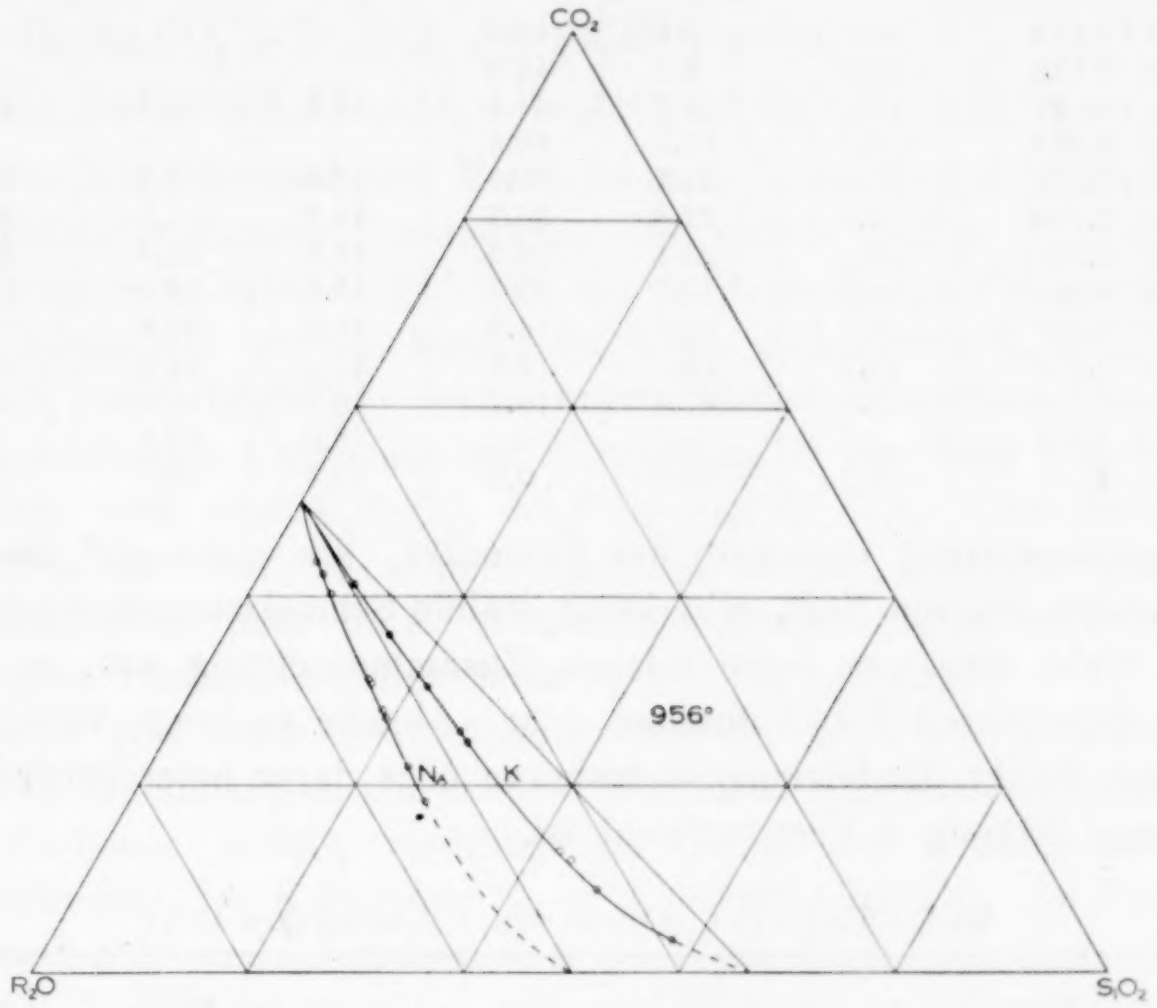


Fig. 14. Das Dreiecksdiagramm zeigt die Kurven der relativen molekularen Konzentrationen der bei 956° im Gleichgewicht sich befindlichen Schmelzen an R_2O, SiO_2 und CO_2 (R = K, Na).

nates noch eine ganz bedeutende sein. Sie ist bei gleichen äußeren Bedingungen allein vom Verhältnis $\frac{R_2O}{SiO_2}$ abhängig. Wenn dieses Verhältnis das gleiche ist wie das des kieselsäurereicheren Silikats, so wird die Schmelze CO_2-frei.

Betrachten wir nun die Fig. 13 und 14. Im molekularen Konzentrationsdreieck R_2O, SiO_2, CO_2 sind für 898 und 956° die Kurven des homogenen ternären Gleichgewichtes eingezeichnet. (*K* die Kurven für das System K_2O, SiO_2, CO_2; Na für Na_2O, SiO_2, CO_2; Li für Li_2O, SiO_2, CO_2). (Siehe auch die Tabellen auf S. 268.)

Wie man sieht, gibt es beim Drucke von 1 Atmosphäre für jede Temperatur in dem zugehörigen System eine einzige Reihe von Zusammensetzungen längs einer einfachen Kurve, die ein ternäres Gleichgewicht in der flüssigen Phase darstellen. Irgend eine andere

$K_2O—SiO_2—CO_2$ (Druck 1 Atmosphäre CO_2).

Verhältnis $K_2O : SiO_2$ (Molekular)	898° Mol-% in der Schmelze			956° Mol-% in der Schmelze		
	K_2O	SiO_2	CO_2	K_2O	SiO_2	CO_2
1 : 0.113	49.6	5.6	44.8			
1 : 0.122	49.6	6.1	44.3			
1 : 0.187	49.2	9.2	41.6	49.5	9.3	41.2
1 : 0.248	49.0	12.1	38.9			
1 : 0.312	48.4	15.1	36.5	49.0	15.2	35.8
1 : 0.470	47.5	22.3	30.2	48.2	21.5	29.3
1 : 0.565	46.8	26.4	26.8	47.6	26.9	25.5
1 : 0.594	46.6	27.7	25.7	47.5	28.1	24.4
1 : 0.957	43.7	41.7	14.6	44.6	42.6	12.8
1 : 0.998	43.2	43.0	13.8	44.1	44.0	11.9
1 : 1.111	42.3	47.0	10.7	43.3	48.0	8.7
1 : 1.476	—	—	—	39.0	57.6	3.4
1 : 2	33.3	66.7	0.0	33.3	66.7	0.0

Zusammensetzung innerhalb des Dreieckes, die nicht auf den betreffenden Kurven liegt, gibt keine stabile Schmelzzusammensetzung an. Geht man von einer solchen Zusammensetzung aus, so wird sich diese durch CO_2-Aufnahme oder -Abgabe so lange verändern, bis ein Punkt der Gleichgewichtskurve oder deren heterogener Fortsetzung (Flüssig + Fest) erreicht ist.

$Na_2O—SiO_2—CO_2$ (Druck von 1 Atmosphäre CO_2).

Verhältnis $Na_2 : SiO_2$ (Molekular)	898° Mol-% in der Schmelze			956° Mol-% in der Schmelze		
	Na_2O	SiO_2	CO_2	Na_2O	SiO_2	CO_2
1 : 0.085	51.7	3.9	44.4	—	—	—
1 : 0.098	51.4	4.4	44.2	51.9	4.4	43.7
1 : 0.112	51.4	5.8	42.8	51.9	5 9	42.2
1 : 0.140	51.4	7.2	41.4	—	—	—
1 : 0.143	51.3	7.4	41.3	52.1	7.6	40.3
1 : 0.191	51.7	9.9	38.4	—	—	—
1 : 0.287	—	—	—	53.3	15.7	31.0
1 : 0.302	—	—	—	53.2	16.1	30.7
1 : 0.344	—	—	—	53.6	18.6	27.8
1 : 0.353	—	—	—	53.7	19.3	27.0
1 : 0.428	—	—	—	54.2	23.9	21.9
1 : 0.495	—	—	—	54.5	27.2	18.3
1 : 1 (fest)	50.0	50.0	0.0	50.0	50.0	0.0

Die Gleichgewichtskurven haben die Form von Löslichkeitskurven mit CO_2 als Pol. Tatsächlich geben sie ja auch, obschon durch die Bildung von Carbonat eine Komplikation eintritt, die Menge des in den Schmelzen vorhandenen CO_2 an.

Haben wir so das Gemeinsame hervorgehoben, so wollen wir uns nun den Verschiedenheiten zuwenden.

Die quantitativen Unterschiede finden ihren Ausdruck in dem Auftreten verschiedener Verbindungen, wie aus folgender Zusammenstellung der Gleichgewichte hervorgeht

I. $K_2CO_3 + K_2Si_2O_5 \rightleftarrows 2K_2SiO_3 + CO_2$

II. $Na_2CO_3 + Na_2SiO_3 \rightleftarrows Na_4SiO_4 + CO_2$

III. vermutlich $2Li_2CO_3 + Li_4SiO_4 \rightleftarrows Li_8SiO_6 + 2CO_2$

Die kieselsäurereichere Verbindung in jedem System ist zugleich die kieselsäureärmste Verbindung, die durch bloßes Zusammenschmelzen von Carbonat und SiO_2 bei den betreffenden Temperaturen rein dargestellt werden kann. So kann man reines K_2SiO_3 oder Na_4SiO_4 oder Li_8SiO_6(?) nicht durch bloßes Zusammenschmelzen der betreffenden Carbonate mit Kieselsäure in der Nähe von 1000° erhalten, wohl aber $K_2Si_2O_5$, Na_2SiO_3 und Li_4SiO_4. Das findet in den Fig. 13 und 14 seinen Ausdruck darin, daß die Gleichgewichtskurven oder deren metastabile Fortsetzungen zu den betreffenden Punkten auf der Seite R_2O—SiO_2 hingehen.

K_2O gibt somit die kieselsäurereichste, Li_2O die kieselsäureärmsten Verbindungen, mit anderen Worten beim Zusammenschmelzen von Carbonat + SiO_2 verdrängt im Gebiet der ternären Gleichgewichte SiO_2 im Kalisystem $^1/_2$—1 Äquivalent von CO_2, im Natronsystem 1—2, im Lithiumsystem 2—4 Äquivalente. Die Reihenfolge der Alkalioxyde ist dieselbe, wie die in bezug auf die Größe der Dissoziation in der Schmelze, d. h. die Carbonate, die für sich allein durch Dissoziation in der flüssigen Phase mehr CO_2 verlieren, lassen auch bei SiO_2-Zusatz mehr Kohlensäure verdrängen. Bemerkenswert ist, daß in der Reihenfolge K_2O, Na_2O, Li_2O das kieselsäureärmere Silikat des vorangehenden, zugleich das kieselsäurereichere Silikat des nachfolgenden Systemes ist. Temperaturerhöhung bei konstantem Druck begünstigt in allen drei Systemen das kieselsäureärmere Silikat, was natürlich gleichbedeutend mit einer stärkeren CO_2-Verdrängung ist.

Es mag noch von Interesse sein, die älteren vorhandenen Daten im Lichte unserer Untersuchungen zu betrachten. Stets sind Carbonate mit SiO_2 (meist amorph) zusammengeschmolzen worden. Berechnen wir, soweit dies die Autoren nicht selbst getan haben, den Verlust von CO_2 in Äquivalentprozenten von SiO_2.

Scheerers Versuche sind unter offener Flamme im bedeckten Platintiegel vorgenommen worden. Der Partialdruck der CO_2 ist somit unbekannt, aus früher erwähnten Gründen wird er aber nicht

Scheerer, *Ann. Chem. Pharm.* **116** (1860), 129. 151. $K_2CO_3 + SiO_2$.

Ursprüngl. SiO_2-Gehalt in Mol-%	Scheerer: Rotglut	Niggli: 956°	Scheerer: Gelbglut
3	114	96	129
14.3	94	89	107
20.0	89	87	104
33.3	81	83	99
50.0	76	73	83
60	61	61.5	—

Scheerer, *Ann. Chem. Pharm.* **116** (1860), 129—151. $Na_2CO_3 + SiO_2$.

Ursprüngl. SiO_2-Gehalt in Mol-%	Scheerer: Rotglut Äquivalentverlust	Niggli: 956° Äquivalentverlust	Scheerer: Gelbglut Äquivalentverlust
3	—	193	197
9.9	—	171	186
14.3	150	156	178
20	135	145	168
33.3	110	134	138
50	99	100	100
60	sämtl.	sämtl.	sämtl.

von großem Einfluß sein. Die Werte, die wir bei 956° erhalten haben, lassen sich mit denen von Scheerer vergleichen, sie liegen ungefähr zwischen denen von Rotglut und Gelbglut. Der „Gang" ist beiderorts derselbe, doch sieht man deutlich, daß bei kieselsäureärmeren Mischungen in Scheerers Versuchen die gleichzeitige Verdampfung eine Rolle spielte; nur so erklären sich Werte größer als 100 im System $K_2CO_3 + SiO_2$.

Mallard[1] fand im System $Na_2CO_3 + SiO_2$ den Verlust von CO_2 in Aquivalentprozenten von SiO_2 bei drei verschiedenen Temperaturen wie folgt.

SiO_2-Gehalt in Molproz. = 20. Dunkelrotglutverlust = 107, Rotglut 129, höhere Temperatur 148.

SiO_2-Gehalt in Molproz. = 8.7. Dunkelrotglut 116, Rotglut 143.

Seine mittlere Temperatur war somit etwas niedriger als 900°, seine höchste Temperatur ca. 950°.

Über Wittorfs Angaben sprachen wir bereits; was dort nicht richtig war, ist die Temperaturbestimmung, die 50—100° zu tief angegeben wird.

Die Abweichungen der älteren Versuche sind daher derart, daß sie sich durch die bei den betreffenden Versuchsanordnungen notwendigerweise auftretenden Fehlerquellen erklären lassen.

---

[1] E. Mallard, *Ann. chim. phys.* [4] **28** (1873), 28. 250.

[2] N. M. von Wittorf, *Z. anorg. Chem.* **93** (1904), 187.

Sowohl vom petrologischen Standpunkt, wie auch in Rücksicht auf die Kenntnis der gesamten *P-T-X*-Figur der Systeme Alkalioxyd-SiO_2-CO_2 wäre es von großem Interesse, Versuche bei sehr stark erhöhter Konzentration des CO_2 in der Gasphase (hoher Druck) vorzunehmen. Doch wird hier die Fixierung des Zustandes erhebliche Schwierigkeiten darbieten. Wir haben daher die Absicht, vorerst die entsprechenden Systeme R_2O—TiO_2—CO_2, sowie die korrespondierenden Alumosilikatsysteme zu studieren. In bezug auf die letzteren (Alkalicarbonat, SiO_2, Al_2O_3) sind bereits einige interessante Daten erhalten worden.

Die Systeme leichtflüchtiger und schwerflüchtiger Komponenten als Prototypen des Magmas.

Betrachten wir ganz allgemein das System: Alkalioxyd—SiO_2—CO_2, so sehen wir, daß hier ein ternäres System zweier schwerflüchtiger und einer leichtflüchtigen Komponente vorliegt. Es sind das Systeme, die erst durch neuere die Untersuchungen unserem Verständnis nähergerückt worden sind. Es ist nun von mir schon mehrfach darauf hingewiesen worden, daß komplizierte Systeme dieser Art im Magma eine große Rolle spielen. Ein ganz analoges System: $HgBr_2$—HgJ_2—SO_2 gab früher ebenfalls zu einigen Untersuchungen Anlaß, die vorläufig infolge technischer Schwierigkeiten nicht weiter fortgeführt werden konnten. Man könnte diese beiden Systeme, unter vollständiger Berücksichtigung der viel komplizierteren Bedingungen im Magma, als Prototypen magmatischer Systeme bezeichnen. Daß dabei die leichtflüchtigen Bestandteile SO_2 und CO_2 zugleich magmatische „Gasmineralisatoren" sind, ist ein glücklicher Zufall, hat aber prinzipiell nichts zu sagen.

Wir wollen die beiden nur partiell untersuchten Systeme kurz miteinander vergleichen.

Das eine System: $HgBr_2$—HgJ_2—SO_2 wurde bei relativ hohem SO_2-Druck (70 bis ca. 100 Atmosphären) untersucht. Es zeigte sich, daß in den Schmelzen der relativ schwerflüchtigen Bestandteile SO_2 in freier Form gelöst ist und somit deren Schmelzpunkt erniedrigt. Die mit den Schmelzen oder bei niedrigeren Temperaturen mit Fest koexistierende gasförmige Phase enthielt ganz beträchtliche Mengen von $HgBr_2$ und HgJ_2 in Lösung.

Das zweite System: R_2O—SiO_2—CO_2 wurde bei Atmospärendruck untersucht. Auch hier war der leichtflüchtige Bestandteil (in viel größerem Maße) im Schmelzfluß vorhanden, allein nicht in

freier Form, sondern als Verbindung. Die Möglichkeit, daß CO_2 auch in freier Form in der Schmelze erscheinen kann, nimmt selbstverständlich (nach dem Henryschen Gesetz) mit zunehmendem Gasdruck zu, so daß in dieser Beziehung nichts dagegen spricht, daß das zweite System dem ersten sich analog verhält. Beiderorts war die Temperatur weit über der unären kritischen Temperatur des leichtflüchtigen Bestandteiles.

Man sieht somit hier zwei der wichtigsten Faktoren, die die leichtflüchtigen Komponenten in die Schmelzen der schwerflüchtigen Bestandteile bringen, der eine ist erhöhter Druck (= erhöhte Gaskonzentration), der andere ist die Bildung von relativ schwerflüchtigen Verbindungen. Beide Faktoren sind im Magma, besonders im intrusiven Magma wirksam, und ein großer Teil der so lange als „mystisch" angesehenen Rolle der Gasmineralisatoren im Magma ist im Prinzip auf diese zwei Faktoren zurückzuführen.

Im Schmelzfluß, verhalten sich diese Bestandteile wie die anderen, nur ist ihre Konzentration infolge der intensiven Wechselwirkung mit der Gasphase eine durch Druck und Temperaturverschiebungen viel beweglichere als die der anderen Komponenten. Gerade diese „Beweglichkeit" ist es, die dem magmatischen Schmelzfluß ein besonderes Charakteristikum verleiht und die sicherlich auch in den mannigfaltigen Wirkungen desselben (Eruptionsfähigkeit, Differentiation usw.) zum Ausdruck kommen wird.

Zum Schlusse drängt es mich, dem Direktor des Geophysikalischen Laboratoriums, Herrn Dr. A. L. Day, für das liebenswürdige und weitgehende Entgegenkommen, das mir während meines Aufenthaltes in Washington zuteil wurde, recht herzlich zu danken. Zu besonderem Dank bin ich auch Herrn Dr. J. Johnston verpflichtet, in dessen Abteilung die Untersuchung vorgenommen wurde, und mit dem ich manche wertvolle Diskussion hatte. Herr Dr. C. N. Fenner hatte die Güte, die optischen Untersuchungen vorzunehmen, wofür ich ebenfalls bestens danke. Aber auch meinen Freund Dr. H. S. Washington, möchte ich für manche interessante und schöne Stunde meinen herzlichsten Dank wissen lassen.

Washington D. C., Geophysikalisches Laboratorium, Carnegie-Institut, Juni 1913.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1913.

Jahresbericht
des Internationalen Komitees der Atomgewichte 1914.

Auf dem achten internationalen Kongreß für angewandte Chemie, der in New-York im September 1912 stattfand, wurde beschlossen, den Wunsch auszusprechen, daß die offizielle Atomgewichtstabelle so selten wie möglich Änderungen enthalten möchte. Solche Änderungen sind zuweilen für technische Chemiker unbequem, und der angenommene Beschluß drückte insbesondere den Wunsch aus, daß die Tabelle für 1913 für gerichtliche und kommerzielle Zwecke die offizielle Tabelle bis zum nächsten Kongreß 1915 bleiben solle. Diesem Wunsche kann das Komitee leicht nachkommen, wenigstens der Hauptsache nach, denn belangreiche Änderungen, welche den technischen Chemiker angehen, werden schwerlich eintreten. Und der Text jedes Jahresberichts wird all die Feinheiten der Zahlen mitteilen, welche für theoretische Erörterungen nötig sein könnten. Nur solche Änderungen in der Tabelle, die unbedingt notwendig erscheinen, brauchen während der nächsten zwei Jahre gemacht zu werden. Und es ist überaus unwahrscheinlich, daß diese die häufig angewendeten Werte ernstlich beeinflussen werden.

Seit der Jahresbericht für 1913 geschrieben wurde, ist eine Anzahl wichtiger Abhandlungen über Atomgewichte veröffentlicht worden, die folgendermaßen zusammengefaßt werden können:

Stickstoff. Scheuer[1] hat aus Analysen von Stickstofftrioxyd und -tetroxyd und aus Messungen des Verhältnisses zwischen den Stickstoffoxyden N = 14.008 gefunden als Mittelwert von fünf Bestimmungsreihen. Er maß gleichfalls die Dichten von Ammoniak und Schwefeldioxyd, wobei er Zahlen erhielt, die mit früheren Untersuchungen in Übereinstimmung stehen. Der Wert, den er für Stickstoff erhielt ist von der abgerundeten Zahl, die in der Tabelle enthalten ist, nur um $^1/_{7000}$ verschieden.

Chlor. Mittels der Synthese von NOCl durch die unmittelbare Verbindung von Stickoxyd und Chlor findet Wourtsel[2]

[1] *Anzeiger d. Wien. Akad.* **49** (1912), 36.

[2] *Compt. rend.* **155** (1913), 345.

Cl = 35.4596, wenn N = 14.008 angenommen wird. Er bestimmte[1] gleichfalls die Dichte des Nitrosylchlorids und fand das Gewicht eines normalen Liters gleich 2.9919 g. Hieraus leitet er ein Molekulargewicht von 65.456 ab, welches vermutlich zu niedrig ist. Aus dem Verhältnis zwischen Ammoniak und Chlorwasserstoff, das von Baums und Perrot[2] von neuem gemessen worden ist, fanden die Autoren Cl = 35.463, einen ungewöhnlich hohen Wert. Keine von diesen neuen Bestimmungen berechtigt zu irgendwelchen Änderungen in der angenommenen Zahl für Chlor.

Brom. Durch die direkte Synthese von Bromwasserstoff aus gewogenen Mengen von Wasserstoff und Brom fand Weber[3] Br = 79.3066, wenn H = 1. Für O = 16 wird der Wert von Brom gleich 79.924. Der angenommene Wert ist von diesem nur um $^1/_{20000}$ verschieden.

Phosphor. Baxter und Moore[4] finden P = 31.018 aus Analysen des Phosphortrichlorids in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen. Die Zahl ist etwas niedriger als der in der Tabelle enthaltene Wert.

Eisen. Durch Reduktion von Ferrioxyd in Wasserstoff erhielten Baxter und Hoover[5] Fe = 55.847.

Cadmium. Das elektrochemische Äquivalent des Cadmiums wurde von Laird und Hulett[6] bestimmt, welche Cadmium und Silber gleichzeitig durch denselben Strom niederschlugen. Aus den angegebenen Zahlen folgt das Atomgewicht des Cadmiums gleich 112.31; der Wert ist niedrig, aber stimmt mit der früheren Arbeit von Hulett und Perdue über Cadmiumsulfat überein. Die Untersuchung soll mit dem Chlorid fortgesetzt werden.

Tellur. Die vermutete Komplexität des Tellurs ist von neuem durch Dudley und Bowers[7] mit negativem Ergebnis untersucht worden. Sie versuchten, das Atomgewicht mittels des basischen Nitrats zu bestimmen, fanden das Verfahren aber unbefriedigend. Eine Reihe von Synthesen des Tetrabromids gab Te = 127.479.

Uran. Durch Calcination von Uranylnitrat, das in Urandioxyd

---

[1] *Compt. rend.* **155** (1913), 152.
[2] *Compt. rend.* **155** (1913), 461.
[3] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **34** (1912), 1294.
[4] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **34** (1912), 1644.
[5] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **34** (1912), 1657.
[6] *Trans. Amer. Elektrochem. Soc.* **22** (1912), 385.
[7] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **35** (1913), 875.

überging, fand LEBEAU[1] U = 238.54. OECHSNER DE CONINCK[2] erhielt durch Erhitzen von Uranoxalat wechselnde Ergebnisse, im Mittel U = 238.44.

Scandium. Das Atomgewicht wurde von MEYER und GOLDENBERG[3], welche das Sulfatverfahren anwendeten, von neuem bestimmt. Im Mittel wurde Sc = 44.14 erhalten in Übereinstimmung mit dem Tabellenwert. Die höhere Zahl, die von MEYER und WINTER erhalten worden war, war durch die Anwesenheit von Thor in dem benutzten Material verursacht worden.

Yttrium. Zwei Bestimmungen des Atomgewichts von MEYER und WOURINEN[4] gaben Y = 88.6. Es wurde das Sulfatverfahren benutzt. EGAN und BALKE[5] fanden in einer vorläufigen Untersuchung über das Verhältnis zwischen Yttriumchlorid und Yttererde Y = 90.12. Da ihre Untersuchung fortgesetzt wird, so wäre es unzweckmäßig, die bisherigen Ergebnisse als Grund für eine Änderung in der Tabelle zu benutzen. Der niedrigere der beiden erhaltenen Werte scheint der wahrscheinlichere zu sein.

Ruthenium. VOGT[6] fand durch Reduktion von Ruthendioxyd Ru = 101.63.

Palladium. Bestimmungen des Atomgewichts durch die Analyse des Palladammoniumchlorids sind von SHINN[7] gemacht worden. Er fand den Mittelwert Pd = 106.709, doch schwanken die einzelnen Bestimmungen in unbefriedigender Weise. SHINN nimmt an, daß das Chlorid weniger beständig ist als bisher angenommen wurde.

Radium. Aus Analysen von Radiumbromid fand HÖNIGSCHMID[8] Ra = 225.97 in Bestätigung seiner früheren Analysen des Chlorids. Die Abweichung zwischen diesem Wert und dem höheren, der von anderen Forschern erhalten wurde, ist noch nicht erklärt. Die Wahrscheinlichkeit liegt zugunsten der Bestimmung von HÖNIGSCHMID, aber eine Änderung in der Tabelle kann aufgeschoben werden, bis ein ausgiebigerer Nachweis gebracht worden ist.

---

[1] *Compt. rend.* **155** (1913), 161.
[2] *Compt. rend.* **155** (1913) 1511.
[3] *Chem. News* **106** (1912), 12.
[4] *Z. anorg. Chem.* **80** (1913), 7.
[5] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **35** (1913), 365.
[6] Sitzungsber. phys.-med. Soc. Erlangen, Bd. 43, S. 268, (1911).
[7] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **34** (1912), 1448.
[8] *Monatsh. d. Chem.* **34** (1912), 283.

Die folgende Tabelle enthält keine Änderungen gegenüber der von 1913.

Gezeichnet

J. W. CLARKE. W. OSTWALD. P. E. THORPE. G. URBAIN.

Internationale Atomgewichte 1914.

Ag	Silber	107.88	N	Stickstoff	14.01
Al	Aluminium	27.1	Na	Natrium	23.00
Ar	Argon	39.88	Nb	Niobium	93.5
As	Arsen	74.96	Nd	Neodym	144.3
Au	Gold	197.2	Ne	Neon	20.2
B	Bor	11.0	Ni	Nickel	58.68
Ba	Barium	137.37	Nt	Niton	222.4
Be	Beryllium	9.1	O	Sauerstoff	16.00
Bi	Wismut	208.0	Os	Osmium	190.9
Br	Brom	79.92	P	Phosphor	31.04
C	Kohlenstoff	12.00	Pb	Blei	207.10
Ca	Calcium	40.07	Pd	Palladium	106.7
Cd	Cadmium	112.40	Pr	Praseodym	140.6
Ce	Cerium	140.25	Pt	Platin	195.2
Cl	Chlor	35.46	Ra	Radium	226.4
Co	Kobalt	58.97	Rb	Rubidium	85.45
Cr	Chrom	52.0	Rh	Rhodium	102.9
Cs	Cäsium	132.81	Ru	Ruthenium	101.7
Cu	Kupfer	63.57	S	Schwefel	32.07
Dy	Dysprosium	162.5	Sb	Antimon	120.2
Er	Erbium	167.7	Sc	Scandium	44.1
Eu	Europium	152.0	Se	Selen	79.2
F	Fluor	19.0	Si	Silicium	28.3
Fe	Eisen	55.84	Sm	Samarium	150.4
Ga	Gallium	69.9	Sn	Zinn	119.0
Gd	Gadolinium	157.3	Sr	Strontium	87.63
Ge	Germanium	72.5	Ta	Tantal	181.5
H	Wasserstoff	1.008	Tb	Terbium	159.2
He	Helium	3.99	Te	Tellur	127.5
Hg	Quecksilber	200.6	Th	Thor	232.4
Ho	Holmium	163.5	Ti	Titan	48.1
In	Indium	114.8	Tl	Thallium	204.0
Ir	Iridium	193.1	Tu	Thulium	168.5
J	Jod	126.92	U	Uran	238.5
K	Kalium	39.10	V	Vanadium	51.0
Kr	Krypton	82.92	W	Wolfram	184.0
La	Lanthan	139.0	X	Xenon	130.2
Li	Lithium	6.94	Y	Yttrium	89.0
Lu	Lutetium	174.0	Yb	Ytterbium	172.0
Mg	Magnesium	24.32	Zn	Zink	65.37
Mn	Mangan	54.93	Zr	Zirkonium	90.6
Mo	Molybdän	96.0			

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Dezember 1913.

Elektroanalytische Studien.

Von

Burt P. Richardson.

Mit 2 Figuren im Text.

Im folgenden wird über Versuche berichtet, die ich auf Anregung von Prof. Dr. W. Böttger unternommen habe, nachdem sich bei Erprobung der geltenden Vorschriften Mängel herausgestellt hatten, auf die in den einleitenden Abschnitten noch näher eingegangen werden wird.

A. Apparatur.

Bei allen elektroanalytischen Bestimmungen dieser Arbeit wurde nach den Grundsätzen der elektroanalytischen Schnellmethode verfahren, d. h. der Elektrolyt wurde bewegt. Dies geschah in der Weise, daß nicht ein besonderer Rührer, sondern die Anode selbst durch einen kleinen Elektromotor in rotierende Bewegung gesetzt wurde, der ca. 700 Umdrehungen in der Minute machte. Als Anode wurde eine Perkinelektrode[1] benutzt von 4.5 cm Höhe, 1.3 cm Durchmesser und ca. 17 g Gewicht. Als Katbode diente eine Winklersche[2] Netzelektrode von 5 cm Höhe, 3.7 cm Durchmesser und ca. 21.126 g Gewicht. Der große Vorzug, den die Netzelektrode gegenüber einer Blechelektrode hat, besteht in einer gleichmäßigeren Stromverteilung auf der Innen- und Außenseite und einer dadurch bedingten gleichmäßigeren Metallabscheidung. Da sich das Metall rund um die Netzmaschen niederschlägt, so wird dadurch außerdem ein besseres Haften des Niederschlages gewährleistet, als dies auf einer glatten Metallfläche der Fall sein kann. — Als Elektrolysiergefäß wurde bei Versuchen ohne Beobachtung des

[1] F. Mollwo Perkin, Pract. Meth. of Elect. Chem., p. 80 f.; vgl. auch W. Böttger, *Z. angew. Chem.* 23 (1910), 1311.

[2] *Berl. Ber.* 32, 2192.

Kathodenpotentials ein zylindrisches Glasgefäß von 8 cm Höhe, 3.8 cm Durchmesser und ca. 70 ccm Inhalt verwandt, das, wie bei einem Scheidetrichter, am Boden mit einem Ansatz und Ablaßhahn versehen war. Bei Versuchen unter Beobachtung des Kathodenpotentials wurde ein gleichgeformtes Gefäß benutzt, nur von größeren Dimensionen (5 cm Durchmesser, 8 cm Höhe und ca. 100 ccm In-

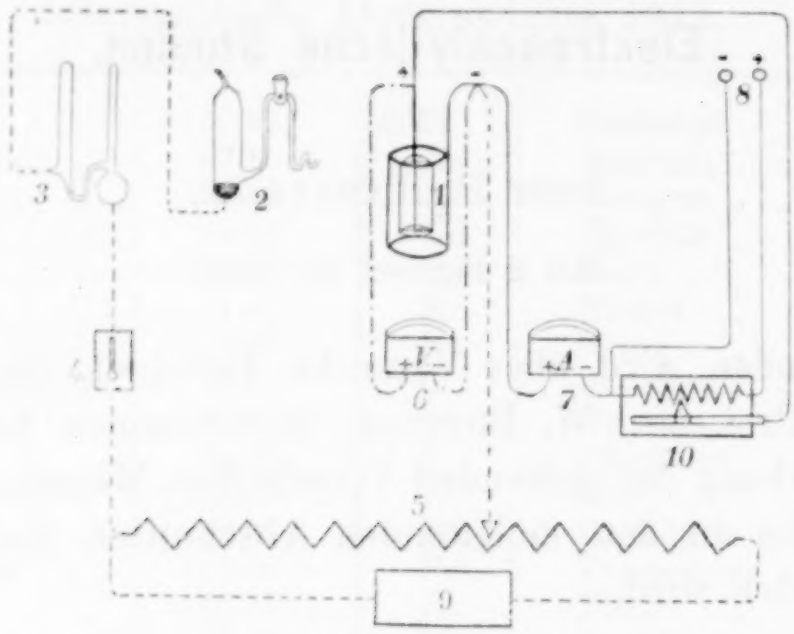


Fig. 1.

halt), um die Sandsche Hilfselektrode (vgl. später), die an die Außenseite der Kathode angelegt wird, bequem einführen zu können. Zum Betriebe der Elektrolyse wurde der von der Batterie mit 10 Volt Spannung gelieferte Strom durch einen Widerstand geschlossen, von dessen einer Klemme und der des Gleitkontaktes die Leitungen zur Elektrolysierzelle führten. Die Spannung, die an einem Voltmeter mit Teilung in 0.04 Volt abgelesen wurde, ließ sich so leicht auf 0.02 Volt genau regulieren.

Die Arbeitsweise bei Beobachtung des Kathodenpotentials ist aus der obigen schematischen Zeichnung zu ersehen. Der zur Messung des Kathodenpotentials dienende Stromkreis ist mit punktierten Linien gezeichnet, der Arbeitsstromkreis ist voll ausgezogen. Es bedeutet

1. Netzelektrode mit Rühranode im Elektrolysiergefäß;

2. Normalelektrode nach Sand (Merkurosulfat + 2-norm. Schwefelsäure);

3. Kapillarelektrometer als Nullinstrument mit senkrechter Kapillare;

4. Taster;

5. Brückendraht von 100 cm Länge mit Schleifkontakt zum Kompensieren;

6. Voltmeter;
7. Amperemeter;
8. Stromquelle zum Elektrolysieren;
9. Akkumulator zum Kompensieren;
10. Widerstand zur Regulierung der Spannung.

B. Trennung von Kupfer und Arsen.

I. Einleitung.

Die elektroanalytische Trennung von Kupfer und Arsen, die nach A. CLASSEN[1] „von der größten Bedeutung ist", weil „fast sämtliche Kupfererze, Kupferlegierungen und Rohkupfer arsenhaltig sind", ist bereits von verschiedenen Forschern (FREUDENBERG, PERKIN, ASHBROOK u. a.) bearbeitet worden; doch liegt bislang keine systematische Arbeit vor, die die folgenden Fragen beantwortete:

1. Bei welcher Spannung scheidet sich As ab?
   a) aus einer Lösung von dreiwertigem As;
   b) aus einer Lösung von fünfwertigem As;
   c) aus schwefelsaurer Lösung;
   d) aus salpetersaurer Lösung.

2. Wird As, falls es fünfwertig vorliegt, durch den elektrischen Strom in dreiwertiges As übergeführt, und falls das der Fall ist: welchen Einfluß hat das auf die Elektrolyse?

3. Welchen Einfluß hat die Temperatur?

4. Welchen Einfluß hat die Stromdichte?

Über einige dieser Punkte scheinen Meinungsverschiedenheiten zu bestehen, wie dies aus der folgenden Besprechung der von verschiedenen Autoren angegebenen Arbeitsvorschriften hervorgeht:

H. FREUDENBERG[2] behauptet, daß es völlig gleichgültig ist, ob die Lösung drei- oder fünfwertiges As enthält; er versetzt sie mit 10—20 ccm verdünnter Schwefelsäure (es fehlt die Angabe, in welcher Verdünnung die Schwefelsäure angewandt worden ist) und elektrolysiert mit 1.9 Volt 6—8 Stunden, wobei bis zu 0.3 g As-freies Cu abgeschieden wird. Der Nachteil dieser Trennung liegt in der langen Zeitdauer. — F. MOLLWO PERKIN[3] wendet eine salpetersaure Lösung an (5 ccm Salpetersäure zu je 100 ccm Lösung;

[1] Quant. Anal. d. Elektr., 5. Aufl., S. 229.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **12** (1893), 117.
[3] Pract. Meth. of Elekt. Chem. 1905, S. 184.

es fehlt ebenfalls die nähere Konzentrationsangabe) und sagt, daß As^{V} durch den elektrischen Strom nicht zu As^{III} reduziert wird. Er elektrolysiert mit 1.9 Volt bei einer Temperatur von 50—60° (hier fehlt die Zeitangabe) oder bei Zimmertemperatur über Nacht. Auch hier erfordert die Abscheidung zu viel Zeit. — Um die Abscheidung von As bei der von PERKIN angegebenen Arbeitsweise zu verhindern, setzen A. HOLLARD und L. BERTIAUX[1] kleine Mengen von 0.1 g Ferrisulfat zu; denn solange As als Arsensäure, also im fünfwertigen Zustande in der Lösung vorhanden ist, wird es durch den Strom nicht abgeschieden, weil es als Anion, AsO_4''', vorliegt. Wird aber, nach A. CLASSEN[2] die Arsensäure durch den elektrischen Strom teilweise zu arseniger Säure reduziert, so „befinden sich, wenn auch in sehr geringer Menge, dreiwertige Arsenkationen in der Lösung, und die Möglichkeit ist gegeben, daß sich As als solches auf der Kathode niederschlägt". — D. S. ASHBROOK[3] benutzt ebenfalls eine salpetersaure Lösung (1 ccm Salpetersäure, $d = 1.43$, auf ca. 125 ccm Lösung), gibt aber nicht an, ob er As^{III} oder As^{V} verwendet. Unter Anwendung einer Platinschale mit rotierender Spiralanode trennt er mit 4—5 Volt bei 3 Amp. etwa 0.27 g Kupfer von ebensoviel As in nur 20 Minuten. — Bei Benutzung der rotierenden Schalenanode soll man nach E. F. SMITH[4] unter den für die Trennung von Cu-Al geltenden Bedingungen „ebenfalls ausgezeichnete Resultate für Cu-As" erhalten können. Für eine salpetersaure Lösung gibt er eine Spannung von 4—5 Volt an. Aus meinen später folgenden Versuchen (vgl. S. 282) ist jedoch zu ersehen, daß bei As^{III} bereits von 1.9 Volt ab eine As-Abscheidung auf einer mit Cu bedeckten Kathode zu bemerken ist. Bei einer schwefelsauren Lösung wendet SMITH sogar eine Spannung von 14—8 Volt an, wohingegen ich festgestellt habe, daß sich hier bereits bei 1.0 Volt As auf einer verkupferten Kathode abscheidet. — A. FISCHER[5] hebt hervor, daß bis jetzt noch nähere Angaben fehlen über die Schnelltrennung Cu-As bei begrenztem Potential, wobei er sich Erfolge verspricht für diese Arbeitsweise sowohl aus schwefelsaurer als auch aus weinsaurer Lösung.

Während von den bisher genannten Forschern die Cu-As-Tren-

[1] *Bull. Soc. Chem.* [3] **31** (1904), 900; *Centrbl.* **2** (1904) 731.
[2] Quant. Anal. d. Elektr. 1908, S. 230.
[3] *Journ. Am. Chem. Soc.* **26** (1904), 10. 1285.
[4] *Journ. Am. Chem. Soc.* **26** (1904) 1284 u. ff.
[5] Elekroanal. Schnellmeth. 1908, S. 208.

nung aus saurer Lösung versucht worden ist, soll man nach Le Roy W. Mc. Cay[1] As-freies Cu auch aus ammoniakalischer Lösung erhalten können. Aus ammoniakalischer Lösung wird As selbst durch einen starken Strom nicht ausgefällt, gleichviel ob es drei- oder fünfwertig ist, was wahrscheinlich damit zusammenhängt, daß in der Lösung keine Arsenionen vorhanden sind (vgl. Classen, Quant. Anal. d. Elektroanal. 1908, S. 230). E. F. Smith[2] befaßte sich unter Anwendung einer rotierenden Schalenanode späterhin mit derselben Frage und gelangte zu guten Ergebnissen, ebenso Drossbach[3] und Oettel.[4] E. F. Smith[5] verdankt man auch die Angaben über dieselbe Trennung aus cyankalischer Lösung. Schmucker[6] trennt Cu-As aus einer ammoniakalischen Tartratlösung. H. Freudenberg[7] berücksichtigt bei dieser Trennung mehr den Stromdruck als die Stromstärke, versetzt die Lösung, die As^{V} enthält, mit 30 ccm $10\,^{0}/_{0}$igem wässerigem Ammoniak und elektrolysiert mit 1.9 Volt 6—8 Stunden, bis die Lösung farblos wird.

II. Lösungen.

a) Dreiwertiges Arsen in schwefelsaurer Lösung: Es wurde eine $^{1}/_{50}$-norm. As_2O_3-Lösung auf folgende Weise hergestellt: 1.9800 g As_2O_3 wurden in 200 ccm 2-norm. Kalilauge aufgelöst, mit 200 ccm 2-norm. Schwefelsäure und 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und die Mischung zu 500 ccm Gesamtvolumen aufgefüllt.

b) Dreiwertiges Arsen in salpetersaurer Lösung: Es wurde ebenfalls eine ca. $^{1}/_{50}$-norm. Lösung von As^{III} hergestellt dadurch, daß 1.9800 g As_2O_3 in 200 ccm 2-norm. Kalilauge gelöst, 200 ccm 2-norm. Salpetersäure und 6 ccm Salpetersäure ($d = 1.4$) hinzugefügt wurden. Die Mischung wurde gleichfalls auf 500 ccm aufgefüllt.

c) Fünfwertiges Arsen: Es wurde hier eine ca. $^{1}/_{50}$-norm Lösung verwandt. 4.0 g As_2O_3 wurden mit Salpetersäure ($d = 1.4$) oxydiert, eingedampft, in Wasser gelöst und zu 1000 ccm aufgefüllt.

d) Kupfer: Die Kupfermengen zu den einzelnen Versuchen wurden als $CuSO_4 + 5\,H_2O$ abgewogen.

---

[1] *Chemik.-Zeitg.* **14** (1890), 509.
[2] *Journ. Am. Chem. Soc.* **26** (1904), 1285.
[3] *Chem.-Zeitg.* **16**, 819.
[4] *Chem.-Zeitg.* **14** (1890), 509.
[5] Quant. Elektroanal. 1908, S. 181.
[6] *Journ. Am. Chem. Soc.* **15** (1893), 195.
[7] Smith, Quant. Elektroanal. 1908, S. 182.

III. Versuche.

Bei den folgenden Versuchen wurde zunächst festgestellt, bei welcher Spannung sich As auf einer mit Cu bedeckten Kathode abscheidet.

1. Das Verhalten von As^{III}.

a) In schwefelsaurer Lösung: Die Kathode war mit einem Überzug von Cu bedeckt. Je 25 ccm der Lösung von As^{III} wurden mit 0.4 ccm konzentrierter Schwefelsäure ($d = 1.8$) versetzt.

Tabelle 1.

Nr.	Volt	Ampere	Zeit in Minuten	As gefunden in g
1	0.8	0 01	30	0.0000
2	0.9	0.02	30	0.0000
3	1.0	0.03—0.01	30	0.0004
4	1.2	0.04—0.01	25	0.0017

Es findet also in schwefelsaurer Lösung bereits von 1.0 Volt ab eine As-Abscheidung auf einer mit Cu bedeckten Kathode statt.

b) In salpetersaurer Lösung: Es wurden je 25 ccm der Lösung von As^{III} angewandt. Bis 1.9 Volt war keine Gewichtszunahme der Kathode zu bemerken; mit höheren Spannungen wurden folgende Beobachtungen gemacht:

Tabelle 2.

Nr.	Volt	Ampere	Zeit in Minuten	As gefunden in g
1	1.9	0.01	30	0.0000
2	2.0	0.06	30	0.0008
3	2.1	0.06	30	0.0005
4	2.2	0.02	30	0.0018

Aus einer salpetersauren Lösung von As^{III} scheidet sich demnach As bis zu einer Spannung von 1.9—2.0 Volt sicher nicht ab. Es erfolgt also die Abscheidung von As^{III} aus schwefelsaurer Lösung viel leichter als aus salpetersaurer Lösung.

2. Das Verhalten von As^{V}.

Die Kathode war mit einem Überzug von Cu bedeckt. Wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist, wurde hierbei mehr konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt und eine höhere Spannung und größere Stromstärke als bei As^{III} angewandt mit dem Erfolge, daß sich As in der Lösung abscheidet, während sich kein As auf der verkupferten Kathode niederschlägt, ausgenommen, wenn eine Elektrode

verwendet wird, die mit einem schwammigen Kupferüberzug bedeckt ist. Es wurden je 25 ccm Lösung von As^{V} mit 6 ccm 2-norm. Schwefelsäure versetzt und 30 Minuten lang elektrolysiert.

Tabelle 3.

Nr.	Volt	Ampere	As gefunden in g
1	3.75—3.65	2.0	0.0001
2	4.1 —3.9	3.0	0.0001
3	4.0 —3.9	2.0	0.0000
4	3.95—3.8	3.0	0.0001
5	3.45—3.3	2.0	0.0015

Bei Versuch 5 hatte die Kathode einen schwammigen Cu-Überzug. Bei allen Versuchen in Tabelle 3 schied sich binnen kurzem metallisches As ab, so daß die Lösung ein grautrübes Aussehen erhielt.

3. Reduktion von As^{V} durch den elektrischen Strom.

a) As-Nachweis mittels Schwefelwasserstoff und Jodlösung. Durch einen Versuch, der ca. 0.1 mg As^{V} und 6 ccm 2-norm. Salpetersäure enthielt, wurde festgestellt, daß noch sehr kleine Mengen von As durch 10 Minuten langes Einleiten von Schwefelwasserstoff nachweisbar sind. Daraufhin wurde eine Lösung, die im gleichen Volumen 1 ccm der Lösung von As^{V} enthielt (= 0.006 g Arsen), 30 Minuten lang mit 2 Amp. elektrolysiert, wobei As^{V} zu As^{III} reduziert werden könnte. Mit Schwefelwasserstoff wurde jedoch keine Fällung erhalten. Die Versuchsbedingungen wurden nun dahin erweitert, daß ein größeres Volumen der Lösung von As^{V} der Elektrolyse ausgesetzt wurde. Es wurden je 25 ccm (= 0.1650 g Arsen) unter Zusatz von 6 ccm 2-norm. Salpetersäure 30 Minuten lang bei 2 Amp. elektrolysiert. Während mit Jodlösung kein As nachweisbar war, ergaben zwei andere Versuche deutliche Fällungen mit Schwefelwasserstoff. Diese Ergebnisse widersprechen sich demnach.

Daher wurde ein blinder Versuch angesetzt, 25 ccm der oben angegebenen Lösung von As^{V} mit 6 ccm 2-norm. Salpetersäure versetzt, jedoch nicht elektrolysiert; nachdem die Lösung etwa 10 Minuten mit Schwefelwasserstoff gesättigt worden war und 2 Stunden oder länger gestanden hatte, fiel ein Niederschlag aus. Für diesen Fall ergibt sich also die Schlußfolgerung, daß hier As^{V} durch Schwefelwasserstoff zu As^{III} reduziert worden ist. Um also den Nachweis zu erbringen, ob der elektrische Strom reduzierend wirkt,

mußte eine andere Reaktion auf As, die empfindlicher und einwandfreier ist als Schwefelwasserstoff und Jodlösung, angewendet werden.

b) Silberspiegelreaktion. Diese Reaktion findet bekanntermaßen nach der Gleichung statt:

$$AsO_3''' + 2\,Ag(NH_3)_2^{\cdot} + H_2O = AsO_4''' + 2\,Ag + NH_4^{\cdot}.$$

Aus einer ammoniakalischen Silberlösung wird das Silber nach Neutralisieren mit Salpetersäure durch Kalilauge als Ag_3AsO_3 ausgefällt, filtriert, in konzentriertem Ammoniak aufgelöst und in einem Reagenzglase im Wasserbad verdampft, worauf ein Silberspiegel erscheint. Ein Vorversuch ergab, daß noch 1 mg Arsen neben 6 ccm 2-norm. Salpetersäure in 70 ccm Lösung einen guten Silberspiegel hervorbrachte.

Von 4 Versuchen (je 25 ccm der Lösung von As^V), 2 bei 2 Amp. und 2 bei 3 Amp., je 30 Minuten elektrolysiert, ergaben 3 einen deutlichen As-Nachweis nach der Elektrolyse. Dadurch wurde einwandfrei gezeigt, daß As^V während der Elektrolyse zu As^{III} reduziert wird.

IV. Versuche über die Trennung von Kupfer und Arsen.

1. Winklers Netzkathode und Perkins rotierende Anode.

Arsen liegt fünfwertig vor. Bei den Versuchen in Tabelle 4, die bei Zimmertemperatur ausgeführt wurden, wurden verwandt:

Versuch 1—5: 25 ccm Lösung von As^V + 0.6 ccm 2-norm. HNO_3
„ 6: 11 „ „ „ As^V + 0.6 „ 2-norm. HNO_3
„ 7: 20 „ „ „ As^V + 0.6 „ 2-norm. HNO_3

Tabelle 4.

Nr.	Volt	Amp.	Zeit in Min.	Cu ges.	Cu gefund.	Farbe des Cu	As-Abscheidg. in der Lösung
1	4.2—3.4	2	30	0.2863	0.2975	dunkel	nach 20 Min.
2	4.0—3.3	2	25	0.2831	0.2844	„	nach 20 Min.
3	4.3—3.4	2	20	0.2749	0.2775	gut	—
4	4.4—3.4	2	15	0.2036	0.2038	„	—
5	4.6—3.3	2	15	0.2036	0.2038	„	—
6	4.9—3.4	2.5	15	0.2036	0.2044	„	—
7	4.6—3.4	2	15	0.3054	0.3033	„	—

Bei Versuch 7 ist sicherlich zu kurze Zeit elektrolysiert worden in Anbetracht der großen Cu-Menge. Auf Grund der Resultate in Tabelle 4 wurden nun Stromstärke und -dauer der Elektrolyse geändert, die As-Mengen jedoch beibehalten. (25 ccm der Lösung von As^V + 0.6 ccm 2-norm. Salpetersäure).

Tabelle 5.

Nr.	Volt	Amp.	Zeit in Min.	Cu ges.	Cu gefund.	Farbe des Cu	As-Abscheidg. in der Lösung
1	5.3—3.9	3	20	0.2922	0.2928	dunkel	+
2	5.4—3.8	3	10	0.2973	0.2887	gut	—
3	7.0—4.4	4	10	0.2973	0.2924	dunkel	—
4	5.1—4.2	3	20	0.2882	0.2894	„	+
5	6.0—4.0	3	15	0.2036	0.2036	„	+

(Der Kupferniederschlag in Versuch 5 wurde auf As untersucht nach MARSH; es waren minimale Mengen As nachweisbar.)

Die Versuche in Tabelle 4 und 5 zeigen also, daß bei den angewandten Cu-Mengen etwa eine Zeitdauer von 20 Minuten zur Abscheidung erforderlich ist; ferner geht daraus hervor, daß bereits bei 3 Amp. As-Abscheidung stattfindet. Deshalb wird bei den folgenden Versuchen in Tabelle 6 nur eine Stromstärke von 2 Amp. eingehalten. Die Temperatur betrug 50°. Die Zeitdauer und Cu-Mengen wurden variiert, die As-Mengen beibehalten (25 ccm der Lösung von As^V + 0.6 ccm 2-norm. Salpetersäure).

Tabelle 6.

Nr.	Temp. in °	Volt	Zeit in Min.	Cu ges.	Cu gefund.	Farbe des Cu	As-Absch. in d. Lösg.	As-Nachweis in Cu	Bemerkung
1	50	3.6—2.9	15	0.3054	0.3051	gut	—	—	—
2	50	3.8—3.0	15	0.3054	0.3028	„	—	—	—
3	50	3.9—3.0	20	0.3065	0.3067	„	—	—	—
4	50	4.0—3.1	20	0.2691	0.2688	„	—	—	—
5	50	3.9—2.9	20	0.2691	0.2686	„	—	—	—
6	50	4.0—3.4	22	0.2691	0.2686	„	+	—	Nach 20 Min. As-Abscheid.
7	50	4.0—3.4	30	0.2691	0.2690	„	+	+	desgl. n. 19′
8	50	4.0—3.4	20	0.2691	0.2691	„	—	+	As-Nachweis minimal
9	50	4.0—3.4	20	0.2691	0.2694	„	—	+	desgleichen
10	50	4.0—3.4	20	0.2691	0.2691	„	—	+	„
11	18	4.2—3.2	25	0.2691	0.2697	dunkel	+	—	As-Abscheid. n. 20′

Aus dieser Versuchsreihe ist ersichtlich, daß die Temperatur von 50° geeignet ist, um Kupfer-Arsen unter Einhaltung der vorher ermittelten Bedingungen zu trennen.

2. Quecksilberkathode.

Um zu sehen, ob die obigen Feststellungen auch beim Arbeiten mit der Quecksilberkathode Gültigkeit haben, wurden die folgenden Versuche, größtenteils wiederholt, ausgeführt. Je 25 ccm As-Lösung

wurden je 30 Minuten neben einer Menge von 0.2545 g Kupfer mit einer Stromstärke von 0.7—1.7 Amp. elektrolysiert:

25 ccm	schwefels.	As^{III}-Lösung +	3 ccm	konz.	Schwefels.
25 „	„	As^{III}-Lösung +	3 „	„	Salpeters.
25 „	salpeters.	As^{III}-Lösung +	6 Tropfen		Salpeters.
25 „	„	As^{III}-Lösung +	3 „	konz.	Schwefels.
25 „	„	As^{V}-Lösung +	3 „	„	„
25 „	„	As^{V}-Lösung +	3 „	„	Salpeters.
25 „	„	As^{V}-Lösung +	0.6 ccm	„	„

In jedem Falle schied sich metallisches Cu nebst etwas in der Lösung fein verteiltem As aus, so daß ein Auswaschen ohne Verluste unmöglich war. Die Quecksilberkathode ist also für die Trennung von Cu-As nicht verwendbar.

V. Schlußfolgerung und Ergebnisse.

Um bis zu 0.2700 g Cu von ungefähr 0.1 g As zu trennen, empfiehlt sich bei rotierender Perkinanode und Winklerscher Netzkathode die Einhaltung folgender Bedingungen:

1. 70 ccm Gesamtvolumen;
2. Temperatur 50°;
3. Zusatz von 0.6 ccm konz. Salpetersäure $d = 1.4$;
4. As gegeben als As^{V};
5. Stromstärke 2 Amp. (evtl. Änderung der Stromstärke bei anderen Dimensionen der Elektroden);
6. Zeit 20 Minuten (die Zeit variiert natürlich, je nachdem größere oder kleinere Mengen Cu gegeben sind).

Unter Einhaltung dieser Bedingungen zeigt das Cu eine schöne Farbe; in der Lösung scheidet sich kein As ab, und nur minimale As-Mengen lassen sich nach Marsh mitunter in dem Niederschlag auf der Kathode nachweisen. Für quantitative Zwecke und exakte Bestimmungen von Cu sind diese Mengen so gering, daß sie praktisch nicht ins Gewicht fallen.

C. Abscheidung und Trennung des Wismuts von verwandten Kationen.

I. Ältere Versuche.

Schon die große Anzahl von Methoden zur Bestimmung von Bi auf elektroanalytischem Wege beweist, daß man hierbei auf unerwartete Schwierigkeiten gestoßen ist. Und zwar kommen bei der

Abscheidung an der Kathode vor allem folgende Umstände zur Geltung:

1. zeigt Bi im besonderen Maße die Neigung, schlecht haftende, weil schwammige Metallüberzüge zu bilden,

2. kann an der Anode Bildung von Superoxyd eintreten.

Die Behebung dieser Übelstände ist lange Zeit, wie die folgende Übersicht zeigt, rein empirisch versucht worden. Und es ist eigentlich erst in neuerer Zeit, seitdem eine tiefere Einsicht in den Mechanismus der elektrochemischen Vorgänge gewonnen worden ist, gelungen, die Wege anzugeben, auf denen man zu befriedigenden Ergebnissen gelangen kann.

C. Luckow[1] spricht bereits 1880 von einer Abscheidung des Bi aus essigsaurer oder schwach salpetersaurer Lösung. Er stellt fest, wie auch später A. Classen und M. A. v. Reis,[2] daß sich Bi schwammig abscheidet und daß an der Anode Wismutperoxyd entsteht. Die beiden letztgenannten Autoren modifizierten daher die Abscheidungsbedingungen für Bi insofern, als sie aus oxalsaurer Lösung besser haftende Niederschläge zu erzielen hofften; Angaben über Stromstärke und Spannung fehlen. Aber auch diese Arbeitsweise gibt, wie später H. Reinhardt und R. Ihle[3] zeigten, schlechte Resultate. Nach dem Verfahren von H. W. Thomas u. E. F. Smith[4] sollte die Peroxydbildung an der Anode in schwefelsaurer oder zitronensaurer Lösung unterbleiben. K. Wimmenauer[5] kontrollierte diese Methode und fand sie ungeeignet. — S. Eliasberg[6] arbeitete nach Classen mit sehr schwachen Strömen in Zeiträumen von etwa 24 Stunden. Bei dieser langen Zeitdauer der Elektrolyse wird jedoch das abgeschiedene Metall zum Teil oxydiert, so daß zum Schluß die ganze Bi-Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege als Wismutoxyd beendet wird.

Th. Moore[7] elektrolysierte aus weinsaurer Lösung und nach Neutralisieren mit Ammoniak fügte er einen großen Überschuß glasiger Phosphorsäure hinzu. A. Brand[8] wandte pyrophosphorsaure, lös-

---

[1] *Dingler's polyt. Journ.* **178** (1865), 177; *Zeitschr. analyt. Chem.* **19** (1880), 16.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14** (1881), 1622.
[3] *Journ. prakt. Chem.* (N. F.) **24** (1881), 193.
[4] *Amer. Chem. Journ.* **5** (1884), 114.
[5] *Z. anorg. Chem.* **27** (1901), 1.
[6] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14** (1887), 1622.
[7] *Chem. News* **53** (1886), 209.
[8] *Zeitschr. analyt. Chem.* **28** (1889), 581.

liche Doppelsalze an, wie auch F. Rüdorff.[1] Beider Bestimmungen werden jedoch ebenfalls auf gewichtsanalytischem Wege zu Ende geführt. — E. F. Smith und L. K. Fränkel[2] empfahlen die Abscheidung von Bi aus einer alkalischen Zitratlösung (Abscheidung von 0.18 g Bi bei 65° in 6 Stunden; 0.03 Amp. und 2 Volt).

Eine neue auf einem von Luckow geäußerten Gedanken beruhende Methode zur Abscheidung schwammig ausfallender Metalle verdankt man G. Vortmann.[3] Er löst z. B. gewogene Mengen Wismutoxyd und Merkurichlorid in Salzsäure oder Salpetersäure und bildet durch Elektrolyse das beständigere Amalgam des betreffenden Metalles. Anfänglich arbeitet er bei 3—4 Volt mit 1 Amp., später mit weniger. Das Amalgam sieht hell bis braunschwarz aus, haftet jedoch an der Plattenschale gut und kann bei 90° getrocknet werden. Die von ihm erhaltenen guten Resultate konnten von Smith und Balavoine[4] bestätigt werden.

D. Balachowski[5] will aus ganz schwachsaurer Lösung unter Zusatz von Harnstoff oder Aldehyd bei Abwesenheit größerer Halogenmengen in mattierter Platinschale zu guten Ergebnissen gelangt sein in einer Zeit von 6—10 Stunden bei 60—70°. K. Wimmenauer[6] elektrolysierte als erster mit bewegter Anode, um dadurch die Bildung von Peroxyd zu verhindern, da letzteres nach seiner Meinung durch die Salpetersäure beständig während des Rührens aufgelöst würde.

A. Fischer und R. J. Boddaert[7] gelangten jedoch mit diesem Verfahren zu ungünstigen Resultaten.

Günstigere Resultate erzielte O. Brunck,[8] der zum ersten Male mit der Winklerschen Netzelektrode arbeitete, jedoch ohne zu rotieren. Die Lösung ist ganz schwach salpetersauer und wird, 80 bis 90° warm, bei 2 Volt und 0.5 Amp. elektrolysiert. So scheidet er 0.1 g Bi in 2—3 Stunden ab. Als wesentlich hebt er hervor, daß die Säuremenge nicht mehr als 2 % betragen darf, weil sonst das Metall schwammige Struktur zeigt. A. Classen[9] prüfte und

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* **5** (1892), 199.
[2] *Amer. Chem. Journ.* **12** (1890), 104. 128. 329.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24** (1891), 2761.
[4] *Chem. Zeitg.* **29** (1905), 333.
[5] *Compt. rend.* **131** (1900), 179.
[6] *Z. anorg. Chem.* **27** (1901), 1.
[7] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **10** (1904), 945.
[8] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 1871.
[9] Siehe Classen und Clören, Quant. Analyse d. Elektroanal. 1908,

empfahl dieses Verfahren, wenngleich es sich hier nur um geringe Bi-Mengen handelt, die in verhältnismäßig langer Zeit zur Abscheidung gelangen.

A. L. KAMMERER[1] prüfte bei abwechselnder Kathoden- und Anodenform eine Anzahl der vorgenannten Bi-Bestimmungsmethoden und gelangte schließlich zu folgendem Vorschlag: Bei Anwendung einer CLASSEN-Schale als Kathode und eines Platingazezylinders als Anode scheidet sich Bi bei 45—50°, 0.02 Amp. und 1.8 Volt aus schwefelsaurer, bewegter Lösung unter Zusatz von Kaliumsulfat in 8—9 Stunden als guthaftender Niederschlag ab. Auch hier handelt es sich nur um kleine Bi-Mengen (0.1—0.15 g), deren Abscheidung lange Zeit erfordert.

J. PESET[2] veröffentlichte in neuester Zeit eine interessante Untersuchung, die bisher jedoch noch nicht nachgeprüft worden ist. Da nach seiner Ansicht das an der Kathode abgeschiedene Bi leicht abfällt, so überzieht er die Bi-Schicht elektrolytisch, quantitativ mit einer dünnen Lage von Cadmium. Es soll so gleichzeitig eine Oxydation des Bi verhindert werden. Eine auf diese Weise ausgeführte Bi-Abscheidung aus schwefelsaurer Lösung (2 Volt, 0.002 bis 0.001 Amp.) dauert bei Mengen von nur 0.04—0.08 g Bi jedoch 18—24 Stunden. Dazu kommt noch die Cadmiumschutzdecke (0.15 g Cadmiumsulfat, 2.5—3.5 Volt und 0.2—0.3 Amp.), deren Abscheidung ebenfalls noch 8 Stunden erfordert.

Von hervorragender Bedeutung sind die Untersuchungen von H. J. S. SAND,[3] der zuerst die Wichtigkeit der Beobachtung des Kathodenpotentials während der Elektrolyse betonte. Er arbeitet unter Rotieren mit weinsaurer Lösung, teils mit, teils ohne Hilfselektrode zur Messung des Kathodenpotentials. Die entscheidende Bedingung für erfolgreichen Ausgang eines Versuchs besteht darin, das Potential der Elektrode unter einem bestimmten Werte zu halten (s. unten). Er elektrolysiert mit einer Badspannung von 2.1—3.0 Volt und bei einer Temperatur von 60°. Die Abscheidung von ca. 0.30 g Bi erfordert nur 10—15 Minuten. Die von ihm erhaltenen vorzüglichen Analysendaten sind von A. FISCHER[4] bestätigt worden. Übrigens gelingt die Abscheidung nach SAND auch ohne Zusatz von

---

[1] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **25** (1903), 83.

[2] *Zeitschr. analyt. Chem.* **47** (1908), 401.

[3] *Proc. Chem.* **23** (1906), 26; *Journ. Chem. Soc.* **91** (1907), 373; (1907) I, 1460.

[4] Die chem. Analyse Bd. IV/V, 1908, S. 130. 225 ff.

Weinsäure. — Ferner gibt A. Fischer[1] an, daß man 0.25 g Bi aus Alkali-Oxalat-Tartratlösung bei 0.8—0.07 Amp. und 1.6—1.2 Volt Klemmenspannung bei 75° in nur 11—12 Minuten abscheiden kann.

F. J. Metzgers und H. F. Beans[2] Versuche über die Abscheidung von Bi aus essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Borsäure und bewegtem Elektrolyt ohne Kontrolle des Kathodenpotentials (1.7—2.8 Volt, 0.2—0.15 Amp.) in $^3/_4$ bis 3 Stunden sind bis jetzt noch nicht nachgeprüft worden.

Von den zahlreichen Methoden für die elektroanalytische Bestimmung des Bi bei ruhendem Elektrolyten verdienen besonders die von Brunck und Kammerer sowie die Amalgammethode nach Vortmann Beachtung. Als elektroanalytische Schnellmethoden kommen vor allen anderen die von Sand und Fischer veröffentlichten Bestimmungsweisen in Betracht. Und endlich ist noch darauf hinzuweisen, daß Bi auch mit Hilfe der Quecksilberkathode bestimmt werden kann.

Es könnte sonach scheinen, daß für die erneute Bearbeitung dieses Themas kein Anlaß vorliegt. Indessen erfordert die von Sand angegebene Arbeitsweise (die, soweit die Zeit als maßgebender Umstand in Betracht kommt, als die beste zu betrachten ist) nicht allein eine kostspielige Apparatur, deren Vereinfachung daher sehr erwünscht wäre, sondern es traten auch bei der Ausführung von Trennungen Unregelmäßigkeiten auf, die eine erneute Untersuchung, und zwar speziell unter dem Gesichtspunkte erwünscht erscheinen ließen, daß auch die Frage beantwortet werde, ob nicht auf die Beobachtung des Kathodenpotentials verzichtet und durch das einfachere Arbeiten mit begrenzter Spannung ersetzt werden könne.

Die Unregelmäßigkeiten ereigneten sich bei der Trennung von Wismut und Blei nach den Angaben von Sand, die (im Gegensatz zu Sand) ohne Messung des Kathodenpotentials, aber mit der von Sand in einigen Fällen angegebenen Spannung von 1.9 Volt ausgeführt wurde. Bisweilen gelang ein Versuch, wobei freilich nicht ausdrücklich festgestellt worden war, daß das zuerst abgeschiedene Wismut frei von Blei war; ebenso häufig aber kamen Mißerfolge vor. Dies gab Veranlassung, daß Prof. W. Böttger bereits vor Jahresfrist Herrn Ralph S. Gifford zu einigen Versuchen über die Trennung dieser Ionen veranlaßte, deren Ergebnisse mit freundlicher

[1] l. c.

[2] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **30** (1908), 589.

Einwilligung des Herrn GIFFORD hier mitgeteilt werden sollen, einerseits weil sie die Basis bilden für die von mir befolgte Arbeitsweise und andererseits, weil sie durch andere von mir angestellte Versuche ihre Erklärung finden.

Zunächst hatte Herr GIFFORD durch Wägen der Elektroden festgestellt, daß bei der Elektrolyse einer Bleinitratlösung (25 ccm $^1/_{10}$-molar + 10 g Weinsäure + 1.5 ccm Salpetersäure ($d = 1.4$) Gesamtvolumen 75 ccm) unter Bewegung des Elektrolyten nach 30 Minuten bei 1.84 Volt noch eine Abscheidung von Blei, aber nicht von Bleisuperoxyd, erzielt wurde, dagegen nicht mehr bei 1.76 Volt, und weiter, daß sich bei Beschränkung auf diese Spannung 0.24 g Bi in 20 bis 30 Minuten abscheiden ließen. Als man aber eine Trennung mit dieser Spannung versuchte, kam nicht allein ein zu hohes Resultat für den Niederschlag an der Kathode heraus, sondern auch an der Anode hatte sich Bleisuperoxyd abgeschieden. Dasselbe war der Fall, als bei einem Versuche mit 1.56 Volt begonnen und die Spannung nach 5 Minuten auf 1.60 Volt und nach weiteren 5 Minuten auf 1.76 Volt gesteigert wurde, und sogar bei einem Versuche, der mit 1.68 Volt durchgeführt wurde. Es wurden daraufhin nochmals Versuche über die für Abscheidung von Blei erforderliche Spannung, aber jetzt an einer vorher mit Bi bedeckten Netzelektrode gemacht, wobei sich ergab, daß bis 1.68 Volt keine Abscheidung von Blei stattfand. Nunmehr wurde das Potential einer mit Bi bedeckten Elektrode, die als Kathode bei der Elektrolyse einer Lösung von 0.24 g Bi (als Nitrat + 10 g Weinsäure + 1.5 ccm Salpetersäure, $d =$ 1.4, auf 100 ccm) diente, gegen eine mit 2-norm. Schwefelsäure beschickte Normal-Merkurosulfatelektrode gemessen, wenn zwischen der Platin-Wismutkathode und der als Anode benutzten Perkinelektrode verschiedene Potentialdifferenzen angelegt wurden. Das Kathodenpotential (d. i. die elektromotorische Kraft der Kombination Platin-Wismutelektrode/Elektrolyt/2-norm. Schwefelsäure/Hg_2SO_4/Hg) betrug 0.45 Volt bei einer Elektrolisierspannung von 1.45 Volt und erreichte unter kontinuierlichem Ansteigen 0.52 Volt, wenn die Elektrolysierspannung bis auf 1.80 Volt gesteigert wurde. Auf das Verhalten bei gleichzeitiger Gegenwart von Blei soll weiter unten an der Hand eigener Beobachtungen eingegangen werden. Dagegen mag hier das Protokoll eines Versuches Erwähnung finden, das erkennen läßt, daß man zufriedenstellende Trennungen ausführen kann, wenn man die Elektrolysierspannung nur so regelt (d. h. erniedrigt), daß das sogenannte Kathodenpotential nicht erheblich über 0.6 Volt ansteigt.

Zeit	Spannung	Stromstärke	Kathodenpotential
9^h 59′	1.40	0.008	0.45
10^h 4′	1.72	0.30	0.52
10^h 6′	1.72	0.34	0.53
10^h 9′	1.72	0.40	0.54
10^h 15′	1.72	0.39	0.55
10^h 17′	1.68	0.28	0.54
10^h 23′	1.56	0.08	0.54
10^h 27′	1.44	0.022	0.61
10^h 33′	1.36	0.013	0.60
10^h 36′	1.36	0.013	0.63
10^h			

Die auf der Kathode abgeschiedene Metallmenge stimmte in recht befriedigender Weise ($-0.2\,\%$) mit der eingewogenen Wismutmenge überein. Daß der Niederschlag frei von Blei war, geht daraus hervor, daß der Wert des Kathodenpotentials für Blei (s. S. 311) nicht annähernd erreicht worden ist. Die Erniedrigung der Elektrolysierspannung ist übrigens auch bei einfachen Bi-Abscheidungen von ausschlaggebender Bedeutung für die Beschaffenheit des Niederschlages, wie weiter unten gezeigt werden wird. Hier mag nur noch die Bemerkung Platz finden, daß ich auf Grund zahlreicher Versuche die folgende Arbeitsweise angenommen habe: Es wird zunächst kurze Zeit, je nach der Wismutmenge und der Stromstärke, 3—6 Minuten mit 1.9 Volt elektrolysiert, bis das Amperemeter eine deutliche Abnahme der Stromstärke erkennen läßt. Dann wird die Spannung auf 1.7 Volt und schließlich nach 10—15 Minuten auf 1.5 Volt erniedrigt und die Elektrolyse fortgesetzt, bis am Milliamperemeter nach einigen Minuten kein weiterer Rückgang der Stromstärke zu bemerken ist.

Die weiteren Ausführungen sind so gegliedert, daß zunächst die Versuche und Beobachtungen Erwähnung finden sollen, die sich auf die Ermittelung der Arbeitsbedingungen für die Abscheidung des Bi und die Trennung von verwandten Kationen beziehen, während unter D auf die Versuche eingegangen wird, die das Anwachsen des Kathodenpotentials betreffen.

II. Lösungen.

a) Wismutlösung.

Es wurden ca. 11.2 g $BiONO_3$ in 60 ccm Salpetersäure ($d = 1.4$) gelöst und mit Wasser verdünnt, so daß 20 ccm der Lösung 0.1605 g Bi und 1.2 ccm Salpetersäure enthielten.

b) Lösung von dreiwertigem Arsen.

1.98 g As_2O_3 wurden in 200 ccm 2-norm. Kalilauge gelöst, dann mit 200 ccm 2-norm. Salpetersäure und 6 ccm Salpetersäure ($d = 1.4$) versetzt und zu 500 ccm aufgefüllt. (Da sich bei dem Versuch, Kupfer von Arsen zu trennen [vgl. S. 283], dreiwertiges Arsen in schwefelsaurer Lösung bereits bei einer Spannung von 1.0 Volt abscheidet, wurde hier von vornherein auf Versuche in schwefelsaurer Lösung verzichtet.)

c) Lösung von fünfwertigem Arsen.

4.0 g As_2O_3 wurden zweimal mit 15 ccm Salpetersäure ($d = 1.4$) behandelt und zu fünfwertigem Arsen oxydiert, auf dem Wasserbade eingedampft und dann auf 500 ccm aufgefüllt (25 ccm Lösung enthalten ca. 0.15 g As).

d) Antimonlösung.

1.2 g Antimon wurden in 15 ccm 2-norm-Salpetersäure unter Zusatz von 75 g Weinsäure gelöst und auf 250 ccm aufgefüllt.

e) Cadmiumlösung.

8.0004 g Cadmiumsulfat wurden in 500 ccm gelöst.

III. Eigene Versuche über die Abscheidung von Wismut.

Bei den elektroanalytischen Versuchen über Bi-Abscheidung handelt es sich darum, über die folgenden Punkte systematische Untersuchungen anzustellen:

a) Innerhalb welcher Grenzen bewegt sich die Menge Salpetersäure, die zugesetzt werden darf?

b) Welches ist die geeignetste Temperatur?

c) In welcher Zeit erfolgt die Abscheidung?

d) Welches ist der geeignetste Zusatzelektrolyt bzw. welches Reduktionsmittel verhindert am besten die Bildung von Wismutperoxyd an der Anode?

e) Welche Stromspannung ist einzuhalten?

1. Weinsäure als Reduktionsmittel.

Tabelle 7 zeigt eine Versuchsreihe, in der die Stromspannung, die zugesetzte Menge Salpetersäure und die Temperatur variiert wird.

Je 20 ccm Bi-Lösung (= 1.2 ccm Salpetersäure von der Dichte 1.4) enthielten 0.2410 g Bi neben 15 g Weinsäure. Bei den mit Stern versehenen Versuchen war die Kathode verkupfert.

Tabelle 7.

Nr.	HNO_3 1.4 ccm	Volt	Amp.	Temp. in °	Zeit in Min.	Bi gef.	Niederschlag
1	2.7	1.9—2.4	2.0—1.0	60	20	0.1590*	schwammig
2	1.0	2.0—1.9	2.0—0.0	45	20	0.2074	„
3	1.0	2.0—1.6	2.0—0.2	50	13	0.2359*	Bi fällt ab
4	—	1.7—1.5	1.0—0.1	Zim.	31	0.2403	gut
5	—	1.9—1.5	1.0—0.1	„	32	0.2398	„
6	—	1.9—1.5	1.0—0.1	„	14	0.2295*	Bi fällt ab
7	—	1.9—1.5	1.0—0.13	„	26	0.2441	gut

In Versuch 1 wurde keine Weinsäure angewandt, aber 2.7 ccm Salpetersäure und eine verkupferte Kathode. Von allen Ergebnissen ist dies das schlechteste. Späterhin wurde die Kathode nicht mehr verkupfert, weil die Maßnahme keinen besonderen Vorteil hat; denn das Bi ließ sich, wenn es nicht zu lange auf der Platinelektrode gelassen wurde, restlos ablösen. Das ungünstige Resultat bei Versuch 2 ist offenbar auf zu hohen Gehalt an Salpetersäure und unzureichende Erniedrigung der Spannung zurückzuführen. Versuche 4, 5, 7, die gute Resultate aufweisen, sind bei Zimmertemperatur ausgeführt worden, und die Spannung wurde gegen das Ende auf 1.5 Volt erniedrigt. Im Gegensatz zu Sand, Fischer und Brunck, die Potentiale von 2 und mehr Volt anwandten, muß ich also feststellen, daß ich ausnahmslos mit dieser Spannung schwammige Niederschläge erhielt.

Tabelle 8 zeigt eine Versuchsreihe bei Veränderung der Elektrolysierdauer und genauer Kontrolle der Klemmenspannung. Ohne besonderen Zusatz von Salpetersäure wurden 20 ccm Bi-Lösung (0.2410 g Bi + 1.2 ccm Salpetersäure, $d = 1.4$) mit 15 g Weinsäure versetzt und bei Zimmertemperatur elektrolysiert.

Tabelle 8.

Nr.	Volt und Zeit	Ampere	Bi gef.	Bemerkungen
1	1.9 (5′)	1.0	0.2139	Bi haftet nicht
2	1.9 (10′)	1.0	0.2293	„ „ „
3	1.9 (5′); 1.5 (5′)	1.0—0.3	0.2150	Bi haftet, wäscht sich gut
4	1.9 (5′); 1.7 (10′)	1.0—0.2	0.2385	wie 3
5	1.9 (5′); 1.7 (10′); 1.5 (10′)	1.0—0.1	0.2392	„ 3
6	1.9 (5′); 1.7 (10′); 1.5 (20′)	1.0—0.1	0.2400	„ 3

Nach Versuch 1 sind innerhalb von 5 Minuten bei einer Stromstärke von 1.0 Amp. 0.2139 g Wismut abgeschieden worden. Theoretisch müßte bei dieser Stromstärke $\frac{208.5 \cdot 60 \cdot 5}{3 \cdot 96540} = 0.2160$ g Bi abgeschieden werden.

Ein Vergleich beider Zahlen zeigt, daß in den ersten 5 Minuten der Elektrolyse fast die dem FARADAYschen Gesetz entsprechende Menge niedergeschlagen wird, und daß es tatsächlich nur die letzten Spuren Bi sind, deren Gewinnung eine verhältnismäßig lange Zeit erfordert. Ein Vergleich der Versuche 2 und 3 zeigt folgende interessante Tatsache. Bei beiden ist die Zeit dieselbe; der Betrag des Niederschlages nach Elektrolysieren mit 1.9 Volt während 10 Minuten ist naturgemäß größer, als wenn 5 Minuten mit 1.9 Volt und 5 Minuten mit 1.5 Volt gearbeitet wird; aber Versuch 2 zeigt, daß das Potential nicht 10 Minuten lang bei 1.9 Volt gehalten werden darf, weil dann der Niederschlag nicht gut haftet. — Versuche 4, 5, 6 zeigen, daß die niedergeschlagenen Metallmengen zunehmen, je länger elektrolysiert wird. — Die Arbeitsbedingungen wie bei Versuch 6 führen zu richtigen Resultaten. Zu beachten ist, daß bei diesen Versuchen die Lösungen nicht erwärmt worden sind.

Tabelle 9 zeigt die Ergebnisse bei verschiedenen Mengen von Weinsäure. Wie vorher, so wurden auch hier 20 ccm salpetersaure Bi-Lösung (0.2410 g Bi) bei Zimmertemperatur 35 Minuten in folgender Abstufung elektrolysiert:

1.9 Volt 5 Minuten
1.7 „ 10 „
1.5 „ 20 „

Tabelle 9.

Nr.	Ampere	Weins. in g	Bi gef.	Bemerkungen
1	1.0—0.1	5	0.2387	Beim Waschen Verluste
2	1.0—0.13	10	0.2394	Niederschlag gut
3	1.0—0.10	15	0.2400	„ sehr gut

Mit 5 g Weinsäure haftet der Niederschlag nicht.

Mit 10 g Weinsäure haftet der Niederschlag nicht; aber das Ergebnis war zu niedrig.

Mit 15 g Weinsäure haftet der Niederschlag nicht; das Ergebnis war gut.

Tabelle 10 zeigt den Einfluß der Temperatur, während die übrigen Arbeitsbedingungen beibehalten werden (0.2410 Bi, kein besonderer Zusatz von Salpetersäure, Spannung 1.9 (5′); 1.7 (10′); 1.5 (20′)); Tab. 10):

Die Versuche 3 und 4 bei 80° ergaben Niederschläge, die nicht hafteten, und beträchtliche Mengen Bi waren in der Lösung noch

Tabelle 10.

Nr.	Temp. in ° C	Weins. i. g	Bi gef.	Niederschlag
1	40	15	0.2402	gut
2	60	15	0.2403	„
3	80	25	0.2360	Bi haft. nicht, Bi noch i. Lösung
4	80	15	0.2379	wie 3

nachweisbar. — Eine so große Menge wie 25 g Weinsäure in Versuch 3 scheint nachteilig zu sein. — Versuche 1 und 2 zeigen, daß eine Temperatur von ca. 50° geeignet ist, um die Abscheidung von Bi bei Einhaltung der übrigen Bedingungen gut und vollständig zu gestalten.

Obwohl auf diese Weise gut haftende Niederschläge erhalten werden konnten, waren die Resultate regelmäßig etwas zu niedrig. Beim Suchen nach dem Grunde dieser Erscheinung ergab sich, daß sich im Waschwasser noch Bi mittels Schwefelwasserstoff nachweisen ließ. Es wurde ohne Abstellung des Stromes ausgewaschen, so, daß die Flüssigkeit ganz abgelassen und das Elektrolysiergefäß wieder bis obenan aufgefüllt wurde. Es zeigte sich, daß die zweite noch wenig Säure enthaltende Waschportion das Bi am deutlichsten nachweisbar enthielt. Daraus folgt, daß die auf der Elektrode haftende saure Flüssigkeitshaut während des Ablassens genug Zeit fand, eine bemerkbare Menge von Bi zu lösen, die in der zweiten abgelassenen Portion auftrat. Es empfahl sich daher, mit einer 1 %igen Natronlauge auszuwaschen, um die saure Lösung zu neutralisieren. Die Prüfung auf Alkalität des Waschwassers erfolgte mit Lackmuspapier.

In den folgenden Versuchen (Tabelle 11) wurden je 20 ccm salpetersaure Bi-Lösung (= 0.1605 g Bi neben 1.2 ccm Salpetersäure $d = 1.4$), also ebenfalls ohne besonderen Zusatz von Salpetersäure bei 60° unter Zusatz von 15 g Weinsäure 33 Min. in der bereits erwähnten Weise elektrolysiert: 1.9 Volt (3—5′), 1.7 Volt (10′), 1.5 Volt (20′). Die Stromstärke fiel von 1.0 bis ca. 0.009 Amp.

Die ersten Versuche, bei denen die Spannung während des Waschens nicht erhöht wurde, zeigten, daß beim Auswaschen immer noch Verluste eintraten. Wie das im Endresultat zur Geltung kommt, ergibt sich aus den folgenden Versuchen:

Tabelle 11.

Nr.	Bi gef.	Bi ges.	Bemerkungen
1	0.1581	0.1605	Spannung währ. d. Waschens nicht erhöht
2	0.1571	0.1605	„ „ „ „ „ „
3	0.1601	0.1605	„ „ „ „ erhöht auf 1.9 V.
4	0.1605	0.1605	„ „ „ „ „ „ 1.9 „

Hieraus geht hervor, daß zwar die Verluste durch Auflösung in hinreichendem Maße unterdrückt werden, aber die bei den Versuchen 3 und 4 erhaltenen Niederschläge hatten eine weniger brauchbare Beschaffenheit, da bei wiederholtem Auswaschen bemerkbare mechanische Verluste eintraten.

Nr.	Bi gef.	Bi ges.	Bemerkungen
5	0.1604	0.1605	Spannung währ. d. Waschens auf 1.7 V. erhöht
6	0.1602	0.1605	„ „ „ „ „ 1.7 „ „

Versuch 5 und 6 zeigen die besten Bedingungen, unter denen man auswaschen muß: Auswaschen mit 1 %iger Natronlauge und Erhöhung der Spannung auf 1.7 Volt während des Waschens.

Bei den folgenden Versuchen wurden alle Bedingungen beibehalten, nur der Salpetersäurezusatz wurde variiert: 20 ccm Bi-Lösung (= 0.1605 g Bi), 15 g Weinsäure, Temperatur 60°, Dauer 47′ und zwar

2 Minuten bei 1.9 Volt
10 „ „ 1.7 „
35 „ „ 1.5 „

Nr.	Salpeters. $d = 1.4$ in ccm	Bi gesucht in g	Bi gefunden in g
1	1.0	0.1605	0.1577
2	0.5	0.1605	0.1596
3	0.2	0.1605	0.1604
4	0.0	0.1605	0.1601
5	0.0	0.1605	0.1600

Die Ergebnisse zeigen, daß mit mehr Salpetersäure ein schlechter haftender Niederschlag erhalten wird. Im dritten Versuch ist zwar das Resultat ausgezeichnet, aber bei einem zweitmaligen Waschen trat ein merklicher Verlust an Bi ein, wohingegen in Versuch 4 und 5 der Niederschlag eine gute Farbe zeigte, und kein Verlust an Gewicht nach einem zweitmaligen Waschen festgestellt werden konnte. Daher komme ich zu dem Schlusse, daß ein Zusatz von Salpetersäure zum Elektrolyten nicht vorteilhaft ist (ausgenommen die bereits in der Bi-Lösung vorhandene Menge Salpetersäure), da dadurch die Abscheidung von Wasserstoffion erleichtert und somit die Schwammbildung begünstigt wird.

2. Glukose als Reduktionsmittel.

Es wurden mit je 15 g Glukose 2 Versuche angestellt. Die Lösungen wurden sofort trübe und es mußte Salpetersäure ($d = 1.4$) zugefügt werden, um eine klare Lösung zu erhalten.

Für Versuch 1 wurden 0.5 ccm, für Versuch 2 0.25 ccm Salpetersäure verwandt. In beiden Fällen schien sich gleich zu Anfang der Elektrolyse Wasserstoff abzuscheiden. Beim Auswaschen fiel ein weißer Niederschlag aus. Das Waschwasser, sowie die Lösung enthielten noch Wismut. Die Versuche mit Glukose wurden demzufolge aufgegeben, obgleich SAND damit gute Resultate erzielt hat.

3. Zitronensäure als Reduktionsmittel.

Unter Beibehaltung der Bedingungen, die in Gegenwart von Weinsäure für die Wismutabscheidung als die günstigsten ermittelt worden waren, wurden 4 Versuche angestellt, bei denen statt 15 g Weinsäure 15 g Zitronensäure zugefügt worden waren.

Gegeben waren 0.1605 g Bi; gefunden:

0.1600 g; 0.1081 g; 0.1597 g; 0.1583 g.

Aus irgend welchen Gründen war Versuch 2 total mißlungen; Versuch 4 war nicht gut, aber 1 und 3 lieferten ziemlich zufriedenstellende Resultate.

Die Untersuchung mit Zitronensäure wurde nicht eingehender weitergeführt, aber ich bin der Meinung, daß sie ebensogut wie Weinsäure angewandt werden kann.

4. Ameisensäure als Reduktionsmittel.

Es wurden 3 Versuche ausgeführt, bei denen die anderen Arbeitsbedingungen, Spannung, Temperatur, Zeit usw. stets dieselben blieben.

a) Zusatz von 2 ccm Ameisensäure: Der Niederschlag ist schwammig, Bi ist noch in der Lösung vorhanden; wegen zu großem Verluste nicht gewogen.

b) Zusatz von 1 ccm Ameisensäure: Gegeben 0.1605 g Bi, gefunden 0.1565. Etwas Bi war noch in der ersten Portion; auch wurde beim Waschen selbst etwas Bi verloren.

c) Zusatz von 0.3 ccm Ameisensäure: Gegeben 0.1605 g Bi, gefunden 0.0340 g. Beim Waschen fiel ein milchiger Niederschlag aus, auch war in der ersten Portion Waschwasser viel Bi nachweisbar. Diese Ergebnisse waren also ganz unbefriedigend.

5. Milchsäure als Reduktionsmittel.

Tabelle 12 zeigt 6 Versuche, bei denen 20 ccm Bi-Lösung (= 0.1605 Bi) bei 60° ca. 50 Minuten in der bekannten Spannungsabstufung (vgl. S. 297) elektrolysiert wurden:

Tabelle 12.

Nr.	Zusatz von 2-n.KOH in ccm	Ampere	Milchs. in ccm	Bi gefund.	Bemerkungen
1	—	0.94—0,01	0.3	—	Nicht gew., weil milch. b. Waschen
2	9	1.0—0.01	0.0	0.1608	
3	8	1.0—0.009	1.0	0.1597	Guthaftender Niederschlag; sehr geringe Mengen Bi noch in Lösung
4	8	1.0—0.009	1.0	0.1600	
5	10	1.0—0.009	1.0	0.1600	
6	10	1.0—0.009	1.0	0.1600	

Der Milchsäurezusatz gelangte nur in 2 verschiedenen Mengen zur Anwendung, 0.3 und 1.0 ccm. Der erste Betrag war zu gering, während 1.0 ccm gerade richtig zu sein schien und als zufriedenstellend beibehalten wurde.

6. Schlußfolgerung und Ergebnisse.

Um ca. 0.16 g Bi aus einer Lösung, die 1.20 ccm HNO_3 (1.4) enthält, in gut haftender und waschbarer Form abzuscheiden, empfiehlt sich bei rotierender Perkinanode und Winklerscher Netzelektrode die Einhaltung der folgenden Bedingungen:

1. Temperatur bis 50°.

2. Zusatz von 15 g Weinsäure, aber kein besonderer Zusatz von Salpetersäure.

3. Spannung von 1.9 Volt 3—5 Minuten; 1.7 Volt 10 Minuten; 1.5 Volt 20 Minuten; also Gesamtdauer ca. 35 Minuten.

4. Beim Auswaschen mit 1%iger NaOH muß die Spannung auf 1.7 Volt erhöht werden.

Für größere bzw. kleinere Mengen Bi können alle hier erwähnten Bedingungen beibehalten werden, nur die Spannung wird in der Weise reguliert, daß zunächst kurze Zeit mit 1.9 Volt elektrolysiert wird, bis das Amperemeter eine deutliche Abnahme der Stromstärke erkennen läßt. Dann erniedrigt man die Spannung auf 1.7 Volt, und schließlich nach 10—15 Minuten auf 1.5 Volt, bis nach einiger Zeit kein weiterer Rückgang der Stromstärke auf dem Milliamperemeter festzustellen ist.

IV. Versuche über die Trennung des Wismuts von verwandten Kationen.

1. Trennungsversuch von Wismut und Antimon.

Schmucker[1] hat diese Trennung ausgeführt aus einer salpetersauren Lösung, die Weinsäure und Ammoniak enthielt, bei einer

[1] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **15** (1893), 203.

Stromstärke von 0.022 Amp. und einer Spannung von 1.8 Volt in 8 Stunden. Ich verwandte 40 ccm einer Lösung, die 0.20 g Antimon enthielt, 2.5 ccm 2-norm. Salpetersäure, 13 g Weinsäure und 3 ccm 2-norm. Kalilauge, um die Säure zu neutralisieren. Die Mischung wurde zu 70 ccm aufgefüllt und dann elektrolysiert, um festzustellen, ob sich Antimon bei derselben Spannung ausschied, wie sie bei der Abscheidung von Bi angewandt worden war. Es wurde kein Antimonniederschlag bemerkt. Daraufhin wurde eine gleiche Lösung bei einer Spannung von 1.9 Volt 30 Minuten lang elektrolysiert, aber auch da war keine Antimonabscheidung festzustellen. Hingegen schied sich Bi in Gegenwart von Antimon nicht quantitativ ab; denn der gefundene Betrag war viel zu klein. Darauf wurde Natronlauge benutzt, um die Säure zu neutralisieren; die Abscheidung von Bi allein aus dieser Lösung ergab ziemlich gute Resultate, aber in Gegenwart von Antimon war die Abscheidung von Bi auch nicht im entferntesten quantitativ. — Ich hatte dann die Absicht, mit einer ammoniakalischen Lösung zu arbeiten, aber Herr Dr. P. Baumann[1] teilte mir mit, daß er eine solche Lösung mit völligem Mißerfolg bereits versucht habe. Daher wurde diese Trennung aufgegeben.

2. Trennung von Wismut und Arsen.

Da ich bereits früher die Trennung von Cu und As und jetzt die elektroanalytische Bestimmung von Bi erfolgreich bearbeitet hatte, so schien es möglich, daß eine Trennung von Bi und As keine großen Schwierigkeiten bieten würde.

Schmucker[2] führte eine Trennung von Bi und As unter denselben Bedingungen aus, wie für Bi und Sb, d. h. aus einer salpetersauren Lösung, die Weinsäure und Ammoniak enthielt bei 50° mit 1.8 Volt in 6 Stunden. Die folgende Untersuchung wurde mit weinsaurer Lösung angestellt und ist nach zwei Gesichtspunkten hin durchgeführt worden:

a) mit einer Lösung von dreiwertigem Arsen
b) „ „ „ „ fünfwertigem „

a) As^{III}.

Versuch 1. Es wurden verwandt 20 ccm As-Lösung, 15 g Weinsäure, 6.5 ccm Natronlauge, 28.820 g Bi-Lösung. Mit folgender Spannungsabstufung (vgl. Bi-Bestimmung) wurde elektrolysiert:

[1] Privatmitt. v. Herrn Dr. P. Baumann.
[2] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **15** (1893), 23.

1.9 Volt 3—5 Minuten
1.7 „ 10 „
1.5 „ 20 „

Nach 1 Minute schied sich aus dem Elektrolyten an der Elektrode soviel Salz ab, daß der Versuch aufgegeben wurde.

Versuch 2. Es wurden verwandt 27.256 g Wismutlösung, 18.7 g Weinsäure, 8 ccm 8-norm. Natronlauge, 20 ccm Arsenlösung. Die Regelung der Spannung war dieselbe wie bei Versuch 1. Zeitdauer 61 Minuten.

Kurz nach Beginn der Elektrolyse schied sich Salz aus; die Kathode mußte mit heißem Wasser gewaschen werden. Das Waschwasser enthielt noch in der 2. und 3. Portion Wismut: gefunden 0.1777 g Bi, gegeben 0.2100 g Bi. Der Niederschlag war As-frei.

Versuch 3. Verarbeitet wurden 15.358 g Bi-Lösung, 20 ccm As-Lösung; im übrigen herrschten dieselben Versuchsbedingungen wie bei Versuch 2, nur daß keine Natronlauge zugesetzt wurde; Bi gefunden 0.1241 g; ges. 0.1184 g. Der Witmutniederschlag sah sehr dunkel aus, haftete gut, enthielt aber viel As. Diese Versuchsbedingungen sind also für quantitative Zwecke völlig unbrauchbar.

b) Lösung mit fünfwertigem Arsen.

Die Arbeitsweise mit der Lösung von As^{V} ist aus Tabelle 13 ersichtlich. Es wurde bei der üblichen Spannungsabstufung (1.9; 1.7; 1.5 Volt) elektrolysiert mit einer Stromstärke von 1.0 bis 0.006 Amp. bei 60°:

Tabelle 13.

Nr.	Lösungen Bi	Lösungen As^{V}	8-n. NaOH in ccm	Zeit in Min.	Weinsäure in g	Bi ges.	Bi gefunden
1	20	25	6.5	36	15	0.1605	0.1605
2	10	20	4.5	43	10.5	0.0803	0.0806
3	30	20	9.5	32	22.5	0.2410	0.2414

Die Ergebnisse sind sehr gut. Die Prüfung des Niederschlags auf As wurde mit einem Lockemannschen Apparat ausgeführt nach gründlichem Abrauchen mit Schwefelsäure. Versuch 1 gab eine geringe As-Reaktion, Versuch 2 und 3 keine.

3. Trennung von Wismut und Cadmium.

Die Trennung von Bi und Cd war von Kammerer[1] unter denselben Bedingungen ausgeführt worden wie die Abscheidung von

[1] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **25** (1903), 83.

Bi; er verwandte eine Lösung von Cd-Sulfat, versetzte sie mit 1 ccm Salpetersäure und elektrolysierte bei 0.02 Amp. mit 1.8 Volt und einer Temperatur von 45—50° in 8—9 Stunden. — VORTMANN[1] arbeitete mit der Quecksilberkathode; seine Methode wurde geprüft und empfohlen von SMITH.[2] SAND[3] trennt Bi und Cd in kürzester Zeit aus einer Lösung, die freie Salpetersäure und Weinsäure enthält, unter Beobachtung des Kathodenpotentials. — In neuester Zeit sind durch Dr. P. BAUMANN[4] im Phys.-Chem. Institut der Universität Leipzig Versuche angestellt worden, unter Anwendung der Quecksilberkathode.

In erster Linie war die Zersetzungsspannung von Cd aus einer Sulfat-Milchsäurelösung zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden die in Tabelle 14 zusammengestellten Versuche ausgeführt.

20 ccm Cd-Lösung (= 0.2190 g Cd), die 0.6 ccm Salpetersäure 1.4 enthielten, wurden mit 3.5 ccm 2-norm. Kalilauge und 1 ccm Milchsäure versetzt und ca. 20 Minuten bei 60° elektrolysiert.

Tabelle 14.

Nr.	Volt	Ampere	Cd gefunden
1	2.0	0 32—0.012	0.0001
2	2.1	0.36—0.018	0.0001
3	2.5	0.70—0.12	0.0078
4	2.4	0.72—0.08	0.0000
5	2.3	0.60—0.08	0.0001
6	2.5	0.90—0.12	0.0039

Wie BAUMANN unlängst feststellte, scheidet sich Cd bei Anwendung der Quecksilberkathode (und Einhaltung seiner sonstigen Versuchsbedingungen) bereits bei 1.8 Volt ab. Aus meinen Versuchen geht hervor, daß die Abscheidung von Cd aus einer Lösung von der oben angegebenen Zusammensetzung und unter den erwähnten Bedingungen erst bei 2.5 Volt erfolgt (vgl. Versuch 3 und 6). Da wir bei der Abscheidung von Bi nur eine Spannung von 1.9 Volt benutzten, so schien die Trennung von Bi und Cd ohne Schwierigkeit ausführbar zu sein. Es lag nur noch die Aufgabe vor, zu ermitteln, ob die Abscheidung des Bi aus einer Lösung, die gleichzeitig Cd enthält, bei einer 1.9 Volt übersteigenden Spannung ausgeführt werden kann.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14** (1887), 1622.

[2] SMITH, Quant. Elektroanalyse, Leipzig, 1908.

[3] *Journ. Chem. Soc.* **91** (1907), 373.

[4] P. BAUMANN, Doktor-Diss. 1912; *Z. anorg. Chem.* **74** (1912), 315.

Tabelle 15 zeigt eine Versuchsreihe, in der die Trennungsspannung von Bi und Cd bestimmt wird.

Es wurden verwandt: je 20 ccm Cd-Lösung (= ca. 0.3 g $CdSO_4$), 20 ccm Bi-Lösung (= 0.1605 g Bi, ausgenommen Versuch 9), 1 ccm Milchsäure.

Tabelle 15.

Nr.	2-n. KOH in ccm	Volt und Zeit	Ampere	T. in °	Gef.	Ges.
1	3.5	2.4 (78′)	1.0 — 0.16	60	0.2070	0.2410
2	4	2.4 (7′); 2.1 (9′); 1.8 (27′)	1.0 — 0.009	60	0.1583	0.1605
3	5	2.4 (5′); 2.1 (8′); 1.8 (40′)	1.0 — 0.001	60	0.1511	0.1605
4	5	2.2 (10′); 1.9 (8′); 1.8 (5′)	1.0 — 0.011	60	0.1570	0.1605
5	5	2.1 (7′); 1.9 (13′); 1.8 (20′)	1.0 — 0.009	60	0.1596	0.1605
6	5	2.1 (9′); 2.0 (12′); 1.8 (64′)	0.98 — 0.013	60	0.1602	0.1605
7	7.5	2.1 (83′)	0.56 — 0.018	Zim.	0.1605	0.1605
8	3.5	2.1 (57′)	1.0 — 0.015	,,	0.1605	0.1605
9	3.5	1.9 (135′)	0.72 — 0.017	,,	0.2365	0.2410

Bei Versuch 1 sieht der Niederschlag fast schwarz aus und fällt beim Waschen teilweise ab.

Auch beim Versuch 2 ist der Niederschlag dunkel; Wismut ist noch in der Lösung nachweisbar. — Bei Versuch 3 und 4 löst sich der Niederschlag beim Waschen ab. Daraus geht hervor, daß die Spannung nicht auf 2.2 Volt gesteigert werden darf. — In Versuch 5 sieht der Niederschlag gut aus, haftet aber beim Waschen nicht. Dagegen wird, wie Versuch 6 zeigt, bei stufenweiser Erniedrigung der Spannung ein gutaussehender Niederschlag erzielt, der sich ohne Verlust waschen läßt. — Man kann die Abscheidung auch mit 2.1 Volt durchführen (Versuch 7 und 8), wenn man bei Zimmertemperatur arbeitet. — Daß die Abscheidung von 0.24 g Bi bei einer Spannung von 1.9 Volt selbst nach 2 Stunden noch nicht vollständig ist, lehrt Versuch 9, womit aber nicht gesagt sein soll, daß sich die Abscheidung mit dieser Spannung zu Ende bringen läßt.

Ergebnis.

Um etwa 0.1 g Bi von ebensoviel g Cd zu trennen, elekrolysiert man bei Zimmertemperatur nach Zusatz von 1 ccm Milchsäure mit einer Spannung von 2.1 Volt. Dabei sinkt die Stromstärke allmählich von ca. 1.0—0.015 Amp. und wird schließlich am Ende der Elektrolyse konstant.

4. Trennung von Wismut und Blei.

Die Trennung von Bi und Pb, deren Ausführung auf chemischem Wege bekanntlich auf Schwierigkeiten stößt, ist elektroana-

lytisch aus stark salpetersaurer Lösung bereits in der Weise versucht worden, daß das Bi metallisch an der Kathode und Pb gleichzeitig als Superoxyd anodisch abgeschieden wird.

L. Moser[1] sagt darüber: „Trotzdem eine Reihe von Versuchen von verschiedenen Seiten mit Variation der Stromstärke, Spannung und der Azidität des Elektrolyten vorliegt, erscheint eine Trennung auf diesem Wege ausgeschlossen, indem das Bleisuperoxyd immer wismuthaltig ausfällt". E. F. Smith[2] äußert sich ähnlich: „Wir haben deshalb, wenigstens gegenwärtig, keine elektroanalytische Methode für die Trennung von Pb und Bi".

Hollard und Bertiaux[3] suchen diese Frage zu lösen, indem sie zur Lösung der beiden Nitrate ca. 12 ccm Schwefelsäure hinzufügen und abdampfen bis zum Aufsteigen weißer Dämpfe. Nach Erkalten wird der Rückstand auf 300 ccm verdünnt unter Zusatz von 35 ccm absolutem Alkohol. Mit einem Strom von 0.1 Amp. wird in 48 Stunden bei Zimmertemperatur das Bi herauselektrolysiert, während das Blei, noch als Bleisulfat in dem Elektrolyten suspendiert, vorhanden ist. Sand[4] beobachtete aber, daß es „in beinahe allen solchen Fällen unmöglich ist, das abgeschiedene Metall niederschlagfrei zu waschen", und daß „Methoden dieser Art, bei denen unlösliche Niederschläge im Elektrolyten suspendiert sind, nicht für rotierende Elektroden geeignet sind". Dieser Forscher machte daraufhin selbst Versuche über die Trennung von Bi und Pb aus weinsaurer und salpetersaurer Lösung. Erstere war nicht geeignet, weil das Bi immer Pb enthielt. Dagegen erzielte er aus salpetersaurer Lösung (1.6 ccm Salpetersäure, $d = 1.4$, in 45 ccm Gesamtvolumen) bei 3.5—0.2 Amp., 60—80° und rotierender Anode gute Resultate, wobei Weinsäure oder Glukose hinzugefügt wurde, um die anodische Bildung von Bleisuperoxyd zu unterdrücken. Nach Abscheidung des Bi wird die Lösung ammoniakalisch gemacht und das Pb zum größten Teile metallisch an der Kathode, zum kleinsten Teile als Peroxyd an der Anode abgeschieden.

Wie schon in der Einleitung (S. 290) gesagt wurde, traten jedoch bei dem Versuch, Pb und Bi nach den Angaben von Sand (allerdings ohne Messung des Kathodenpotentials) zu trennen, Schwierigkeiten auf, wodurch der Anlaß zur Aufnahme dieser Untersuchung

[1] Die chem. Analyse X. Band, (1909), S. 97.
[2] *Journ. anal. appl. Chem.* **7**, 252.
[3] *Bull. Soc. Chem.* **31** (1904), 1133.
[4] *Journ. Chem. Soc.* **91** (1907), 397.

gegeben war. Es war nunmehr festzustellen, ob sich die Trennung von Pb-Bi in derselben Weise durchführen ließ, wie die Einzelbestimmung von Bi. Wie die folgenden Versuchsergebnisse erkennen lassen, war das in der Tat der Fall.

Für Bi wurde die auf S. 292 angegebene Lösung verwandt, Pb wurde als $Pb(NO_3)_2$ abgewogen, und jeder Trennungslösung wurden 15 g Weinsäure zugesetzt.

Tabelle 16.

Nr.	Zeit bei 1.9	1.7	1.5 V.	Amp.	Bi gef.	Bi ges.	Pb gef.	Pb ges.
1	3′	12′	25′	0.76—0.009	0.1639	0.1641	—	—
2	$5^1/_2$′	14′	23′	1.0 —0.01	0.3411	0.3431	—	—
3	5′	10′	17′	0.64—0.008	0.1176	0.1176	—	—
4	$6^1/_2$′	13′	$2^1/_2$′	0.8 —0.01	0.1978	0.1994	0.2170	0.2182
5	5′	11′	26′	0.7 —0.01	0.1202	0.1202	0.2042	0.2058
6	$4^1/_2$′	12′	24′	0.67—0.009	0.1124	0.1124	0.1997	0.2004
7*	3′	20′	28′	0.8 —0.008	0.1600	0.1605	—	—
8*	2′	11′	20′	0.8 —0.01	0.1583	0.1605	—	—
9*	4′	18′	15′	0.74—0.008	0.1601	0.1605	—	—
10*	6′	11′	27′	0.84—0.01	0.1988	0.1986	—	—
11*	8′	12′	32′	0.9 —0.01	0.3381	0.3379	—	—

Die mit Stern versehenen Versuche wurden unter Beobachtung des Kathodenpotentials ausgeführt, worauf in Teil D. noch eingegangen wird.

Bei allen Versuchen in Tabelle 16 bedeckte sich die Anode gleich zu Anfang der Elektrolyse mit einem dunkelbraunen Überzug von Bleisuperoxyd, der sich jedoch in jedem Falle bei abnehmender Spannung wieder vollständig löste. Die Auflösung des weitaus größten Teiles fand schnell statt, wobei meist ein geringes zeitliches Anwachsen der Stromstärke zu bemerken war. Die letzten Spuren verschwanden langsamer. Zur Kontrolle wurde die Anode gewogen; nur bei Versuch 5 konnte festgestellt werden, daß sich das Bleisuperoxyd bis auf einen Rest von 0.0006 g nicht gelöst hatte. — Bei Versuch 2 wurden, da es sich um eine große Menge Bi handelte, die verhältnismäßig viel Salpetersäure enthielt, 6 ccm 2-norm KOH zugesetzt. Wahrscheinlich ist mit 1.9 Volt nicht lange genug elektrolysiert worden, weil das Ergebnis zu niedrig ist. — Versuch 7 dauert verhältnismäßig lange, weil ebenfalls zu kurze Zeit bei 1.9 Volt elektrolysiert wurde. Dieselbe Beobachtung macht man bei Versuch 8. — Versuche 9, 10 und 11 ergeben ausgezeichnete Niederschläge. Bei Versuch 11 waren wegen der großen Säuremenge 6 ccm 2-norm KOH zugesetzt worden; bei der großen Menge Bi war

erst nach 8 Minuten (1.9 Volt) ein Rückgang der Stromstärke zu bemerken (vgl. S. 299).

Über die Abscheidung des Bleis ist noch folgendes zu bemerken: Die weinsaure Lösung wird eingedampft und mit ca. 20 ccm konzentriertem Ammoniak alkalisch gemacht; ein dicker ausfallender Salzniederschlag wird eventuell durch Zusatz von noch 2—3 ccm in Lösung gebracht. Blei wird bei 1.9 Volt metallisch an der Kathode und zum kleinsten Teile anodisch als Bleisuperoxyd abgeschieden. Das aus beiden Niederschlägen umgerechnete Ergebnis ist ausnahmslos zu hoch; denn das metallische Blei oxydiert sich außerordentlich rasch. Deshalb wird der Bleiniederschlag quantitativ in verdünnter, erwärmter Salpetersäure gelöst und nach Zusatz von 2—5 ccm Salpetersäure ($d = 1.4$) die Gesamtmenge als Bleisuperoxyd auf der Anode niedergeschlagen. Es empfiehlt sich jedoch, in jedem Falle die Kathode mit zu wägen, da bei einem zu geringen Gehalt an Salpetersäure nicht alles Blei in Lösung geht, oder als Pb an der Kathode gefällt wird, besonders wenn die Menge der Säure nicht hoch genug bemessen ist.

D. Versuche unter gleichzeitiger Messung des Kathodenpotentials.

1. Allgemeine Erörterungen.

Wie bereits auf S. 292 erwähnt wurde, fanden die bei der Trennung von Bi und Pb auftretenden Schwierigkeiten ihre Erklärung in einem Anstieg des Kathodenpotentials, der ganz erheblich über den Betrag hinausging, der der durch die Abscheidung hervorgerufenen und analytisch feststellbaren Konzentrationsänderung entsprechen würde. Um Gewißheit zu erlangen, ob diese Erscheinung nur bei Gegenwart von Bleiion eintritt, wurde das Kathodenpotential während der Elektrolyse einer Wismutlösung in Gegenwart von Weinsäure und Salpetersäure verfolgt. Das (hier nicht angeführte) Protokoll läßt erkennen, daß bei kontinuierlicher Steigerung der Elektrolysierspannung innerhalb 4 Minuten bis auf 2 Volt das Kathodenpotential sehr langsam von 0.46 (bei 1.4 Volt) auf 0.54 Volt ansteigt. Bei Konstanthalten der Elektrolysierspannung auf 2 Volt steigt das Kathodenpotential in $3^1/_4$ Minute auf 0.69 Volt und nach Erniedrigen der Elektrolysierspannung auf 1.9 Volt in weniger als 1 Minute auf 0.80 Volt. Der weitere Verlauf ergibt sich aus folgenden Daten (Tabelle):

Es ist hierzu noch zu bemerken, daß in dem Moment, wo das Kathodenpotential bei einer Elektrolysierspannung von 1.9 Volt den

Zeit: Beginn $12^h\ 14'$	Elektrolysierspannung	Kathodenpotential
$12^h\ 22^1/_4'$	1.9	0.80
$12^h\ 23'$	1.7	0.52
$12^h\ 23^1/_2'$	1.7	0 68
$12^h\ 24'$	1.7	0.80
$12^h\ 24^3/_4'$	1.5	0.75
$12^h\ 25^1/_4'$	1.5	0.80
$12^h\ 27^1/_2'$	1.5	0.89
$12^h\ 28'$	1.4	0.82
$12^h\ 29'$	1.5	0.90
$12^h\ 55'$	1.5	0.88
$12^h\ 57'$	1.7	0.93
$12^h\ 58'$	Strom abgestellt	0.48

Wert von 0.80 Volt erreicht (nach $8^1/_4$ Minute), die Konzentration des Wismutsalzes bei weitem noch nicht auf den kleinen Betrag gesunken ist, der diesem Anstieg entsprechen würde. Denn einem Anstieg des Kathodenpotentials um nur 0.19 Volt würde ein Absinken der Wismutionenkonzentration auf den 10^{10} Teil der ursprünglich gegebenen Menge entsprechen, während die Abscheidung nach der angegebenen Zeit faktisch noch so unvollständig ist, daß das Resultat als unbrauchbar anzusehen wäre. Allerdings kommt für die Potentialausbildung nicht die analytisch feststellbare Konzentration in Betracht, vielmehr die, welche in unmittelbarer Nähe der Elektrode besteht, die ganz naturgemäß erheblich kleiner sein wird, als die in einiger Entfernung davon bestehende. Aus dem starken Anstieg des Potentials (über 0.4 Volt!) an der Kathode würde somit hervorgehen, daß die Wismutionen sehr viel rascher entladen als durch Bewegen der Flüssigkeit der Kathode zugeführt werden, sobald die Konzentration in der Lösung unter einen bestimmten Betrag gesunken ist. Wenn der Stromdurchgang auf die Entladung von Wismutionen beschränkt wäre, könnte somit wegen der verzögerten Zuführung nur ein recht schwacher Strom den Elektrolyten passieren.

Da tatsächlich ein Strom von 0.1 Amp. durch das System geht, muß ein sehr beträchtlicher Teil davon auf die Entladung von Wasserstoffionen an der Kathode entfallen. Dadurch wird die Beobachtung verständlich, daß bei der von mir verwandten Zusammensetzung der Lösung nur dann brauchbare Niederschläge erhalten werden, wenn die Elektrolysierspannung in der früher angegebenen Weise erniedrigt wird. Denn bei einer um etwa 0.5 Volt höheren Elektrolysierspannung ist natürlich die Wasserstoffentwickelung so lebhaft, daß Schwammbildung unvermeidlich sein würde.

Daß die Unterdrückung oder Einschränkung der Wasserstoffentwickelung für die Erzielung brauchbarer Niederschläge von ausschlaggebender Bedeutung ist, ist bereits von F. Foerster[1] hervorgehoben worden, wie man diesem Forscher bekanntlich auch ein sehr einfaches Verfahren verdankt, Kupfer aus schwefelsaurer Lösung in ausgezeichneter Beschaffenheit abzuscheiden.

Da die Elektrolysierspannung (bei der an der Kathode Wasserstoff und an der Anode Sauerstoff in sichtbarer Menge auftritt, nicht viel höher ist als die theoretische (1.22 Volt), obwohl nach Tafel[2] die Überspannung des Wasserstoffes an einer kompakten Wismutelektrode bei 0.1 Amp./qcm 1 Volt beträgt und bei 0.01 Amp. etwa 0.8 Volt, ergab sich die Notwendigkeit, den Verlauf des Kathodenpotentials während der Abscheidung auch anderer Metalle zu verfolgen. Von den Versuchen mit Silber, Kupfer und Cadmium soll hier nur auf die mit Kupfer näher eingegangen werden, das dem Wismut in elektromotorischer Beziehung am nächsten steht. Eine mit etwa 0.25 g Cu bedeckte Netzelektrode wurde als Kathode in einer Lösung benutzt, die beim ersten Versuch 0.0083 $CuSO_4 + 5H_2O$ + 10 ccm 2-norm. Schwefelsäure auf etwa 100 cm Gesamtvolumen enthielt. Beim folgenden Versuch wurde nur Salpetersäure (10 ccm 2-norm.) an Stelle der Schwefelsäure angewendet. Der dritte Versuch wurde wieder mit Schwefelsäure aber unter Anwendung der hundertfachen Menge Kupfersulfat angestellt. Die Ergebnisse sind auf der folgenden Seite graphisch dargestellt. Zur Erläuterung ist noch folgendes zu bemerken: Die Ordinaten bedeuten die Kathodenpotentiale. Die Elektrolysierspannung, die, wie man sieht, von 1 Volt ab um je 0.2 Volt gesteigert wurde (nur bei Versuch 3 in kleineren Abständen), ist als Abszisse aufgetragen. Unter diesen Punkten ist außerdem die Zeit in Minuten vermerkt, nach welcher die Spannung vom Beginn an gerechnet, auf den zugehörigen Betrag gebracht wurde. Darunter befindet sich noch die Angabe der Stromstärke in Ampere. Bei Versuch 1 und 2 sind für die höheren Elektrolysierspannungen verschiedene Werte des Kathodenpotentials angegeben. Die durch ein Kreuz bezeichneten sind die Werte, die gleich nach Anlegen der Elektrolysierspannung beobachtet wurden. Die durch Punkte bezeichneten Werte wurden unmittelbar nach Abstellen des Stromes ermittelt, und die mit einem

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* **19** (1906), 1842.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **50** (1905), 641.

Kreis umgebenen Punkte entsprechen den Werten, die bei erneutem Schließen des Stromes, also ehe die Elektrolysierspannung auf den nächsten Wert gebracht wurde, gefunden wurden. Außerdem ist bei Kurve 2 und 3 zu ersehen, wann sichtbare Gasentwickelung eintrat. Die zu Anfang (d. h. vor Anlegung einer Spannung) beobachteten

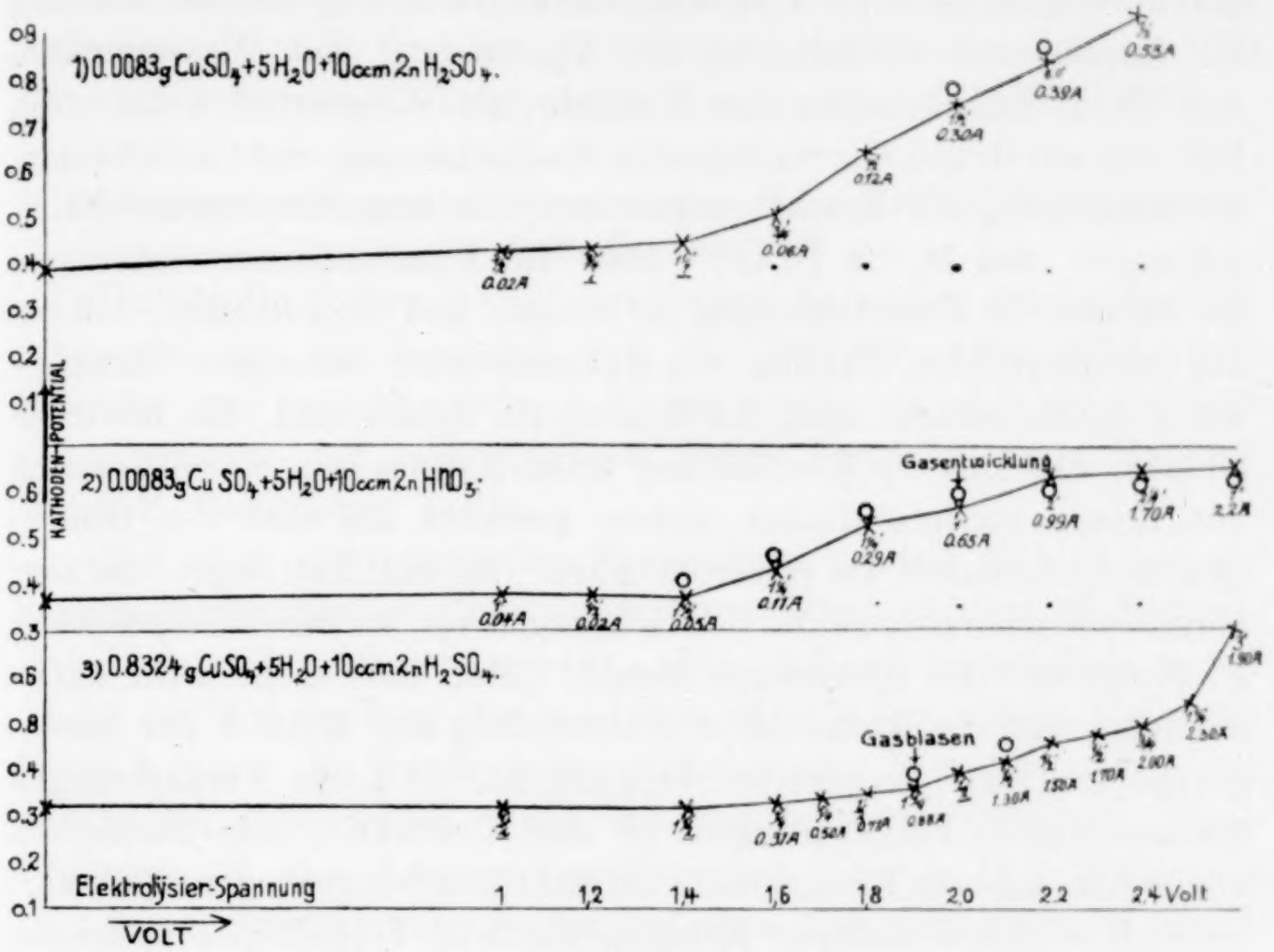


Fig. 2.

Kathodenpotentiale, die ebenfalls in der graphischen Darstellung angegeben sind, waren 0.38 Volt bei Versuch 1, 0.37 beim zweiten und 0.32 beim dritten.[1]

Aus den Kurven ist folgendes zu ersehen: Beim ersten Versuch ist schon bei einer Elektrolysierspannung von 1 Volt ein schwacher Anstieg des Kathodenpotentials zu bemerken, der erheblich zunimmt, wenn die Abscheidungsspannung des Kupfers aus einer Lösung von Kupfersulfat (etwa 1.4 Volt) überschritten ist. Dann tritt infolge des Stromdurchganges unter Abscheidung von Kupfer Verarmung von Kupferion in unmittelbarer Nähe der Elektrode ein und die

[1] Die aus diesen Zahlen und der für den Potentialsprung an der benutzten Normalelektrode abgeleiten Werte für das Potential an der Kupferelektrode: +0.30, +0.31 und +0.36 Volt stimmen einigermaßen mit dem Wert für das elektrolytische Potential des Kupfers: +0.33 Volt überein.

Folge ist, daß ein anderer Vorgang — die Entladung von Wasserstoffion — einsetzt.

Ob tatsächlich die dem (praktisch momentan eintretenden) Potentialanstieg entsprechende Verminderung der Ionenkonzentration in unmittelbarer Nähe der Elektrode eingetreten ist oder ob eine (ihrem Wesen nach noch unaufgeklärte) Hemmung der Abscheidung der Kupferionen vorliegt, die zur Abscheidung von Wasserstoffion und damit zur Beladung der Kathode mit Wasserstoff Anlaß gibt, läßt sich auf Grund der vorliegenden Beobachtungen nicht entscheiden. Es liegt nahe, die Erscheinungen mit den bemerkenswerten Beobachtungen von M. Le Blanc[1] über die Polarisationserscheinungen an Metallen in Zusammenhang zu bringen und zu schließen, daß bei der elektrolytischen Fällung von Kationen noch besondere Vorgänge wie Dehydratisation nach Le Blanc) im Spiele sind, die bewirken können, daß sich die Abscheidung eines Kations aus einem Gemisch mit einem anderen Kation anders gestaltet als nach den Gleichgewichtspotentialen zu erwarten wäre. In der Tat liegen darüber bereits von mehreren Seiten Beobachtungen vor, an deren Besprechung F. Foerster[2] die Bemerkung knüpft: „Man darf nicht mehr daran zweifeln, daß die kathodische Abscheidung der Metalle der Eisengruppe ein stark verzögerter Vorgang ist. — Diese Verzögerungen können durch Veränderungen in der Oberfläche der kathodisch niedergeschlagenen Eisenmetalle beträchtliche Steigerungen erfahren.“ — Daß auch bei anderen Metallen ähnliche Verhältnisse auftreten, ist nach den Le Blancschen Beobachtungen nicht zu bezweifeln, und es dürfte daher auch die Annahme berechtigt sein, daß der Grund für die Erscheinungen bei der Abscheidung des Wismuts, die eine so starke Erniedrigung der Elektrolysierspannung nötig machen, in den Oberflächeneigenschaften des Metalles zu suchen ist, über die sich Näheres nur erst sagen lassen wird, nachdem weitere auf die Erklärung dieser Verhältnisse gerichtete Versuche durchgeführt worden sind.

Zu den auf S. 309 erwähnten Kurven ist noch zu bemerken, daß das Ansteigen des Kathodenpotentials (K.P.), wie Versuch 3 lehrt, in Übereinstimmung mit dem Gesagten, nicht eintritt, solange

[1] Siehe Abhandl. d. Deutschen Bunsen-Gesellschaft f. angew. phys. Chem. Nr. 3: Die elektromotorischen Kräfte der Polarisation u. ihre Messung mit Hilfe des Oszillographen.

[2] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **17** (1911), 882. Sammelreferat über allgem. elektrochem. Verhalten d. Metalle.

die Kupferionenkonzentration hinreichend groß ist, so daß die der Entladung von Wasserstoffionen vorausgehende Verarmung an der Elektrode nicht eintreten kann.

Auf das Verhalten der anderen Metalle wird in den folgenden Abschnitten noch eingegangen. Hier sei nur bemerkt, daß auch bei der Elektrolyse von Silbernitrat gegen Ende ein erhebliches Ansteigen des K.P. (auf etwa 0.6 Volt) zu beobachten war, das bei Unterbrechung des Elektrolysierstroms um etwa 0.45 Volt abfiel.

2. Bestimmung der Abscheidungsspannung eines Kations durch Messung des Kathodenpotentials.

Durch die früher S. 311 erwähnten Versuche waren die Bedingungen für die Trennung von $Bi^{\cdots}$ und $Pb^{\cdot\cdot}$ zwar schon aufgefunden und erprobt worden. Es lag somit nur noch die Aufgabe ob, zu zeigen, daß jene Angaben durch Versuche unter Messung des K.P. Bestätigung finden.

Bei allen elektrolytischen Trennungen handelt es sich um die experimentelle Beantwortung der Frage: Wie hoch darf die Elektrolysierspannung gesteigert werden, ohne daß es (namentlich gegen Ende) zur Abscheidung des unedleren Metalls (im obigen Falle des Bleis) kommt. Es wurde daher zunächst eine Netzelektrode in der auf S. 306 angegebenen Weise mit Blei bedeckt (0.2383 g). Diese Elektrode in eine Lösung von Bleinitrat 0.5 g + 15 g Weinsäure + 1.2 ccm Salpetersäure $d=1.4$ auf etwa 100 ccm) gebracht, ergab das K.P. 0.85 Volt, das beim Anlegen einer Spannung von 2.2 Volt auf 0.89 Volt anstieg, ohne daß es in der kurzen Zeit zu einer entsprechenden Konzentrationsänderung hätte kommen können. Bei Unterbrechung des Stromes sank das K.P. sofort auf 0.85 Volt. Wenn der Versuch mit einer an Bleinitrat 10 mal so verdünnten Lösung gemacht wurde, wurden folgende Werte beobachtet:

1. Ohne Strom 0.86 Volt.
2. Nach Steigerung des Elektrolysierstroms auf 2.2 Volt 0.93 Volt.
3. Nach Unterbrechung des Stroms 0.87 Volt.

Nachdem somit das Bleipotential gegen eine Lösung von derselben Zusammensetzung, wie sie bei der Trennung von Bi und Pb benutzt wird, festgestellt war, mußte nunmehr nur noch die Spannung bestimmt werden, bei der an einer mit Wismut bedeckten Elektrode Blei abgeschieden wird, wobei das Auftreten von Blei durch die Änderung des K.P. verfolgt werden soll. Die mit 0.1532 g Bi be-

deckte Elektrode zeigte beim Eintauchen in eine Lösung von 1.5 g Bleinitrat, 15 g Weinsäure und 1.2 ccm Salpetersäure, $d = 1.4$, bei 50° ein K.P. von 0.45 Volt. Der weitere Verlauf des Versuchs ergibt sich aus folgendem Auszug aus dem Protokoll.

Zeit	Elektrolysierstrom	Amp.	K.P.	Bemerkungen
$3^h\ 47^1/_2'$	ohne Strom		0.45	
$48^3/_4'$	1.2 Volt	0.02	0.46	
$51'$	1.4 „	0.12	0.49	
$54^1/_4'$	1.4 „		0.57	
—	unterbrochen			
$55'$	„		0.47	
$55^1/_2'$	1.5 Volt			
$56'$	1.5 „	0.03	0.72	
$59'$	1.5 „		0.73	
$59^1/_4'$	unterbrochen			
$59^3/_4'$	„		0.49	
4^h	1.6 Volt			
$0^1/_2'$	1.6 „	0.02	0.83	
$2^1/_2'$	1.6 „		0.82	
$3^1/_2'$	unterbrochen			
$3^3/_4'$	„		0.49	
$5'$	1.7 Volt	0.05	0.85	
$7^1/_2'$	1.7 „		0.85	
$8'$	unterbrochen			
$8^1/_2$–$10^1/_2'$	„		0.84	Abfall rapid
$12^1/_4'$	„		0.49	
$13'$	„		0.49	Dieser Wert wurde, soweit dies festgest. werden konnte, sofort erreicht.
$14'$	1.68 Volt			
$14^1/_2'$	1.68 „		0.85	
$16^1/_2'$	1.68 „		0.85	
$16^3/_4'$	unterbrochen		0.84	
$17^3/_4'$	„		0.84	
$18^1/_2'$	„		0.49	Abf. prakt. moment.
$19^1/_4'$	„		0.49	
$20'$	1.64 Volt		0.85	
$25'$	1.64 „		0.85	
$25^3/_4'$	unterbrochen		0.49	
$28^3/_4'$	„		0.48	
$29^1/_5'$	1.62 Volt		0.84	
$30^1/_2'$	1.62 „		0.84	
$31^1/_2'$	1.60 „		0.82	
$34'$	1.60 „		0.81	
$34^1/_2'$	unterbrochen		0.49	

Aus diesen Angaben ersieht man, daß sich das Auftreten von Blei sofort nach Überschreiten der Abscheidungsspannung (bei dieser Lösung zwischen 1.64 und 1.68 Volt) bemerkbar macht. Ein sichereres Anzeichen dafür als das Erreichen des Bleipotentials ist das Bestehenbleiben des K.P. bei Unterbrechung des Stroms. Denn wie man sieht, fällt das K.P., nachdem man 5 Minuten lang eine Spannung von 1.64 Volt hat wirken lassen, — wobei man ebenfalls den Bleiwert erreicht hat — sofort auf den für Wismut

charakteristischen Wert, wenn der Strom unterbrochen wird. Daß man gerade den für Blei charakteristischen Wert 0.85 Volt erreicht hat, ist entweder ein Zufall, d. h. er entspricht der durch 1.64 Volt bedingten Gasbeladung, oder es ist eine ganz minimale Bleimenge abgeschieden worden, die schon wieder in Lösung gegangen ist, noch ehe nach der Unterbrechung des Stroms die Potentialablesung gemacht werden kann. — Diese Beobachtungen, durch welche die auf S. 291 gemachten Angaben vollauf bestätigt werden, lassen auch erkennen, daß eine kurze Überschreitung der Abscheidungsspannung für das Ion des unedleren Metalls ziemlich belanglos ist, sofern nur der Strom einige Minuten unterbrochen oder die Spannung wenigstens auf den Betrag erniedrigt wird, daß Auflösung erfolgen kann.

Auf weitere Folgerungen für die elektroanalytische Praxis wird in Abschnitt D. 5 eingegangen.

3. Trennung von Wismut und Cadmium.

Schon bei den ersten Versuchen, die über dieses Paar ausgeführt wurden, stellte sich die überraschende Tatsache heraus, daß man mit der für die Trennung von Blei und Wismut erprobten Arbeitsweise nicht zum Ziele kam, sondern immer bedeutend zu niedrige Werte erhielt. Vielmehr geht aus der Tabelle 15, S. 303, und den folgenden Bemerkungen hervor, daß man in sehr befriedigender Weise zum Ziele kommt, wenn man den Versuch mit 2.1 Volt durchführt oder die Spannung, nachdem man einige (etwa 10) Minuten mit 2.1 Volt elektrolysiert hat, auf 2 Volt erniedrigt und nach 10—15 Minuten weiter auf 1.9 Volt. Die Elektrolyse wird fortgesetzt, bis keine weitere Abnahme der Stromstärke zu beobachten ist. Wie aus einem Vergleich der Versuche 7 und 8, S. 303, und aus weiteren hier nicht aufgeführten Beobachtungen hervorgeht, ist es für die raschere Beendigung der Abscheidung günstig, wenn die in der Lösung enthaltene Säure nicht zu weitgehend neutralisiert wird. Da die Säure besser leitet, erreicht man eine höhere Stromstärke, so daß namentlich in der ersten Zeit entsprechend mehr Wismut gefällt wird. Für die späteren Stadien der Fällung dürfte es freilich günstiger sein, den Säuregehalt durch Zusatz von Lauge zu vermindern. Es sind jedoch keine besonderen Versuche gemacht worden, durch die dieser Schluß bestätigt werden könnte.

In Übereinstimmung mit der Feststellung, daß man Wismut bei Gegenwart von Cadmium mit höherer Spannung abscheiden

kann, zeigt das so erhaltene Wismut ein ausgesprochen graueres Aussehen und eine viel geringere Neigung zur Schwammbildung (vgl. Tabelle 15, S. 303). Es lag daher nahe, zu vermuten, daß diese Erscheinung durch eine Erschwerung der Entladung von Wasserstoffion bedingt sei, die vielleicht auf eine Beimischung von Cd zum Bi wegen der höheren Überspannung von Wasserstoff an jenem Metall zurückzuführen wäre. Der Versuch, Cd in dem abgeschiedenen Bi auf dem üblichen Wege nachzuweisen, verlief ergebnislos, obwohl die Menge, die von Cd an einer nicht angreifbaren Elektrode abgeschieden sein muß (damit diese sich wie eine Cd-Elektrode verhält), nach den bekannten Versuchen von OVERBECK[1] gar nicht zu klein ist (nämlich für eine Elektrode von rund 80 qcm Fläche etwa 0.13 mg). Es ist aber noch durch Messung des K.P. während einer Bi-Cd-Trennung gezeigt worden, daß Cadmium jedenfalls nicht als besondere elektromotorisch wirksame Phase auftritt. Denn das K.P. stieg, obwohl von vornherein Gasentwickelung an der Kathode zu bemerken war, ganz allmählich, wie folgende Tabelle ersehen läßt, auf 0.80 Volt, welchen Wert man bei der Trennung von Blei oder bei der Abscheidung aus einer Nitratlösung (in Gegenwart von Weinsäure) beim Elektrolysieren mit 1.9—1.4 Volt schon nach kurzer Zeit erreicht und überschreitet.

Zeit	Elektrolysierspannung	Amp.	K.P.	Bemerkungen
4^h $47^1/_2'$	2 Volt	0.80		
$48'$	2 „	0.70		
$49'$	2 „	0.70	0.47	
$54'$	2 „	0.70	0.48	
$57^1/_4'$	2 „	0.40	0.56	ohne Rotieren
$59'$	2 „		0.46	wieder rotiert
5^h $0'$	2.1 „	1.0	0.49	
$14'$	2.1 „	0.72	0.51	
$18'$	2.1 „	0.64	0.56	
$26'$	2.1 „	0.42	0.80	
$33'$	2.1 „	0.08	0.80	
6^h $1'$	2.1 „	0.02	0.79	
$12'$	unterbrochen			

Die abgeschiedene Menge 0.3356 stimmte mit der gegebenen (0.3351) recht befriedigend überein. Gegen diesen Nachweis der Beimischung von Cadmium (das K.P. des Cd ist etwa 1.1 Volt) ließe sich zwar einwenden, daß das Cd mit dem Bi eine feste Lösung bilden könne. Indessen, dann hätte sich der Nachweis auf analytischem Wege erbringen lassen müssen. Und außerdem wäre zu

[1] *Wiedemanns Ann.* **21** (1884), 139.

erwarten, daß die Trennung der beiden Kationen größere Schwierigkeiten geboten hätte. — Übrigens ist im Anschluß an diese Versuche noch darauf hinzuweisen, daß sich der Verlauf des K.P. bei der Abscheidung des Bi unter Zusatz von Milchsäure nur wenig von dem Falle unterscheidet, wo Weinsäure zugegen ist. Und endlich sei noch auf die in der vorstehenden Tabelle verzeichnete Beobachtung verwiesen, daß (wie übrigens auch bei Parallelversuchen) ein deutlicher Einfluß der Bewegung des Elektrolyten zu bemerken ist in dem Sinne, daß dadurch der Stromdurchgang gefördert wird.

Die besonderen Verhältnisse bei der Abscheidung des Wismuts aus einer Lösung, die Cadmium enthält, bedürfen somit noch der weiteren Aufklärung.

4. Komplexbildung zwischen Wismution und Weinsäure.

Von A. Fischer[1] ist die Ansicht ausgesprochen worden, daß „das Wismut in der weinsauren Lösung als Komplex anzusehen" ist. Da ich die Versuchsanordnung einmal aufgebaut hatte, habe ich einige Versuche ausgeführt, die erkennen lassen, daß jedenfalls nicht von einem sehr beständigen Komplex die Rede sein kann. Eine mit Wismut (0.1602 g) bedeckte Netzelektrode wurde nacheinander in verschiedene Lösungen gebracht und das K.P. bei stillstehender Anode und unter Bewegung der Anode bestimmt.

Es enthielt:

Die 1. Lösung 0.1605 g Bi + 1.2 ccm HNO_3, $d = 1.4$, auf etwa 100 ccm.

Die 2. Lösung die gleiche Menge Bi + 1.2 ccm HNO_3, $d = 1.4$, + 15 g Weinsäure.

Die 3. Lösung wie 1. + 8 g Na-tartrat + 1.2 ccm HNO_3.

Die 4. Lösung wie 1. + 8 g Na-tartrat + 8.3 ccm 2-norm KOH bis zur alkalischen Reaktion.

Die 5. Lösung wie 1. Zu Beginn hatte die Lösung eine Temperatur von 74°, zum Schlusse 36°.

Die übrigen Beobachtungen wurden bei Zimmertemperatur gemacht. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Aus den Daten geht deutlich hervor, daß in der 2. Lösung (von der Zusammensetzung, wie sie Sand benutzt hat) zwar die Wismutionen in geringerer Konzentration vorhanden sind als in einer sonst gleich zusammengesetzten Lösung, die nur reine Wein-

[1] l. c., S. 99.

Lösung Nr.	K,P. b. stillst. Anode	K,P. b. bew. Anode	Wismutpotentiale b. stillst. Anode	Wismutpotentiale b. bewegt. Anode	
1	0.38	0.38	+ 0.30	+ 0.30	
2	0.42	0.41	+ 0.26	+ 0.26	Das elektrolytische Potential des Wismut ist + 0.39 Volt
3	0.53	0.52	+ 0.14	+ 0.16	
4	0.34	0.32	+ 0.34	+ 0.35	
5	0.38	0.38	+ 0.30	+ 0.30	

säure enthält. Nichtsdestoweniger kann es sich jedenfalls nicht um einen sehr beständigen Komplex handeln, da die Verminderung der Konzentration des Wismutions nicht erheblicher ist, obwohl die Weinsäure in rund hundertfach molekularer Menge vorhanden ist. Noch kleiner ist die Konzentration der Wismutionen in einer Lösung, die Natrium-tartrat + Salpetersäure enthält. Die Hauptwirkung der Weinsäure besteht aber jedenfalls darin, daß die Bildung von Superoxyd an der Kathode verhindert wird. Übrigens zeigt Wismut auch gegen eine Lösung von gleicher Konzentration an Wismutsalz + 1 ccm Milchsäure nahe dasselbe Potential wie gegen eine Lösung von der Zusammensetzung der zweiten.

5. Die Bedeutung des Kathodenpotentials für die elektroanalytische Praxis.

Da die Apparatur zur Messung des K.P. ziemlich kompliziert und die Anschaffung recht kostspielig ist, mag hier auf Grund der bei dieser Arbeit gewonnenen Erfahrung noch kurz die Frage erörtert werden, ob auf die Messung des K.P. nicht verzichtet werden kann,[1] ohne daß der Erfolg in Frage gestellt wird. Die Antwort kann nur dahin lauten, daß bei der Ausarbeitung von bestimmten Methoden durch Bestimmung des K.P. ohne Zweifel eine tiefere Einsicht in den Mechanismus des Vorgangs an der Kathode gewonnen werden kann. Aber durch diese Arbeit wird auch der Beweis geliefert, daß dasselbe auch durch geeignete Regelung der Klemmenspannung erreicht werden kann, so daß man, wenn erst einmal die Beziehung zwischen der Elektrolysierspannung und K.P. klargestellt ist, auch auf Grund der Anzeigen am Voltmeter resp. am Amperemeter die erforderlichen Anhaltspunkte für die etwa notwendige Veränderung der Spannung gewinnen kann. Was man bisher über das Verhalten der meisten Metalle in dieser Beziehung kennt, ist allerdings noch recht dürftig. Und wie aus dieser Untersuchung hervorgeht, erfordert die Aufklärung des Verhaltens von nur einem Metall einen recht erheblichen Arbeitsaufwand.

[1] Siehe auch P. Baumann, l. c.

E. Zusammenstellung der Ergebnisse.

In dieser Abhandlung ist gezeigt worden:

1. Daß sich die Trennung von Kupfer und Arsen nur ausführen läßt, ohne daß es zur gleichzeitigen Abscheidung von Arsen kommt, wenn Arsen im fünfwertigen Zustand vorhanden ist. Die von mir ermittelten Arbeitsbedingungen sind auf S. 286 angegeben.

2. Um Wismut aus einer Lösung, die gleichzeitig Reduktionsmittel wie Weinsäure, Zitronensäure oder Milchsäure enthält (um die Bildung von Superoxyd zu vermeiden) in gut haftender Form abzuscheiden, muß die Elektrolysierspannung nach Abscheidung der Hauptmenge des Wismuts in geeigneter Weise erniedrigt werden, um die Abscheidung von Wasserstoff in hinreichendem Maße einzuschränken. Die von mir befolgte Arbeitsweise ist auf S. 299 beschrieben. — Besondere Erwähnung verdienen die Beobachtungen über die Verluste beim Auswaschen (s. S. 296 ff).

3. Es sind weiter die Arbeitsbedingungen für die Trennung des Wismuts von

Arsen (s. S. 301)
Cadmium (s. S. 303)
Blei (s. S. 305)

festgestellt worden. Bei der Trennung von Wismut und Cadmium treten Besonderheiten auf, die noch nicht aufgeklärt sind (s. die Diskussion S. 313 ff.).

4. Ferner ist der Verlauf des Kathodenpotentials bei der Abscheidung verschiedener Metalle (Arsen, Kupfer, Blei, Cadmium außer Wismut) untersucht worden. Die dabei auftretenden Erscheinungen und deren Zusammenhang mit der Schwammbildung werden unter D. 1, S. 307 erörtert.

5. Unter D. 2, S. 311 u. ff. wird gezeigt, wie sich die Abscheidungsspannung eines Kations durch Messung des Kathodenpotentials mit großer Sicherheit ermitteln läßt.

6. Zwischen Wismution und Weinsäure erfolgt nur in geringem Maße Komplexbildung. Die darauf bezüglichen Angaben finden sich unter D. 4, S. 315.

7. Die Frage, wie weit das Arbeiten mit begrenzter Klemmenspannung an die Stelle der umständlicheren Arbeitsweise unter Beobachtung des Kathodenpotentials treten kann, findet im Abschnitt D. 5, S. 316 Erörterung.

Zum Schlusse möchte ich meinen hochverehrten Lehrern Herrn Prof. Dr. M. Le Blanc, Direktor des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig, für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse und für das liebenswürdige Entgegenkommen meinen herzlichsten Dank aussprechen, sowie Herrn Prof. Dr. Wilhelm Böttger, der mir die Anregung zur Aufnahme dieser Untersuchung gegeben und mich in der bereitwilligsten und aufopferndsten Weise bei der Ausführung der Arbeit mit Rat und Tat unterstützt hat.

Ebenso möchte ich an dieser Stelle Herrn cand. chem. Richard Heinze für seine freundliche Unterstützung und Übersetzung meiner Arbeit herzlich danken.

Leipzig, Physikal.-chem. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Oktober 1913.

Die Einwirkung von schmelzendem Natriumparawolframat auf die Salze der Halogenwasserstoff- und Halogensauerstoffsäuren.

Von

S. B. Kuzirian.[1]

Die Anwendung von Natriumparawolframat als Flußmittel bei der Vertreibung von Kohlendioxyd aus Carbonaten und von Stickstoffpentoxyd aus Nitraten hat sich als ein Verfahren erwiesen, das scharf stimmende Werte liefert.[2] Demnach ist es natürlich gleichfalls von Interesse, die Wirkung dieses Flußmittels auf andere gewöhnliche Salze mit flüchtigem sauren Radikal kennen zu lernen.

Salze der Halogenwasserstoffsäuren.

Natriumfluorid und Natriumsilicofluorid. Wenn ein Gemisch von 0.2 g Natriumfluorid mit 3 g Natriumparawolframat geschmolzen wird, findet langsam eine teilweise Entfernung des Fluors statt. Bei einem Versuch belief sich der Fluorverlust, nachdem 10 Minuten geschmolzen war, auf etwa 50% der ursprünglich vorhandenen Menge.

Beim Erhitzen eines Gemisches von Natriumsilicofluorid und Natriumparawolframat wird gasförmiges Siliciumtetrafluorid entwickelt, das aber sogleich vom atmosphärischen Sauerstoff angegriffen wird, sowie von dem Wasserdampf aus der Heizquelle, wobei sich ein weißer Niederschlag von Kieselsäure an den Rändern des Platintiegels abscheidet, der beim weiteren Erhitzen nicht verschwindet.

Natriumchlorid. Die Reaktion zwischen Natriumchlorid und Natriumparawolframat erfolgt gleichfalls langsam und unvollständig. Bei einem Versuch fand man z. B., daß sich beim Schmelzen eines Gemisches von 3 g Natriumparawolframat und 0.3 g Natriumchlorid während 20 Minuten nur 46% des Salzes zersetzten; und beim weiteren Erhitzen ging die Reaktion noch langsamer vorwärts und konnte nicht mit Genauigkeit zu Ende geführt werden.

---

[1] Aus dem *Amer. Journ. Sci.* (*Sill.*) ins Deutsche übertragen von I. Koppel-Berlin.

[2] *Z. anorg. Chem.* **71**, 323.

Natriumbromid. Aus der Tatsache, daß beim Schmelzen von Bromiden mit Parawolframat dieselben Bedingungen herrschen wie beim Chlorid, ist es naturgemäß zu erwarten, daß nur teilweise Zersetzung stattfindet; und diese ist in ähnlicher Weise zurückzuführen auf die langsame Einwirkung der Bestandteile der Atmosphäre auf die geschmolzene Masse. Beim Schmelzen eines Gemisches von 3 g Natriumwolframat und 0.3 g Natriumbromid während 10 Minuten wurden etwa 60% des Bromids zersetzt, gegenüber 46% Verlust beim Natriumchlorid während 20 Minuten. Nach dieser Zeit begann die Reaktion viel langsamer fortzuschreiten.

Kaliumjodid. Die Einwirkung von Natriumparawolframat auf Jodide ist etwas abweichend von der auf die übrigen Halogensalze. Die Reaktion verläuft ohne Schwierigkeit bis zu Ende, und dies Flußmittel scheint das Jod vollständig aus Jodiden beim schwachen Erwärmen in 5—10 Minuten austreiben zu können.

Bei den Fluoriden, Chloriden und Bromiden scheint die Wirkung von Natriumparawolframat bei der Austreibung des Halogens nicht vollständig zu sein, weil die einfache Entfernung dieser Elemente kein Oxyd hinterläßt, das sich mit dem sauren Oyd des Flußmittels verbinden könnte. Wenn die Schmelzung mit dem Flußmittel im Vakuum oder in einer von Sauerstoff freien Atmosphäre stattfinden würde, so könnte wahrscheinlich überhaupt keine merkliche Zersetzung stattfinden. Demnach ist die beobachtete teilweise Zersetzung der Halogensalze unter langsamer Entwickelung von Halogen augenscheinlich der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs oder der Feuchtigkeit zuzuschreiben, durch die im wesentlichen die Oxydation des Metalles zu einem basischen Oxyd stattfindet, das sich mit dem sauren Wolframoxyd vereinigt, wodurch die Austreibung des Halogens unterstützt wird. Diese Reaktion kann durch die folgenden Gleichungen dargestellt werden:

$$28\,NaX + 2(5\,Na_2O.12\,WO_3) + 7\,O_2 = 24\,NaWO_4 + 14\,X_2$$

$$14\,KX + 5\,Na_2O.12\,WO_3 + 7\,H_2O = 5\,Na_2WO_4 + 7\,K_2WO_4 + 14\,HX.$$

Sie verläuft langsam und unvollständig.

Die vollständige Zersetzung der Jodide durch dies Flußmittel ist erklärbar durch die leichtere Zersetzbarkeit dieser Salze bei Einwirkung der Bestandteile der Atmosphäre.

Das Verschwinden der schön violetten Jodfarbe ist ein gutes Zeichen für die Vollständigkeit der Reaktion. Bei diesen Bestimmungen benutzt man vorteilhaft einen breiten Platintiegel, um

so seinen Inhalt der Atmosphäre mit einer großen Oberfläche auszusetzen. Es ist auch wünschenswert, den Inhalt des Tiegels, wenn der Endpunkt der Reaktion herankommt, schwach zu schütteln, um so die Oxydation zu unterstützen. Die Benutzung von Natriumparawolframat bei der Bestimmung von Jod in Jodiden wird durch die folgende Tabelle erläutert.

Analyse von chem. reinem KJ des Handels nach Trocknen.

Nr.	Angew. KJ g	Angew. $Na_{10}W_{12}O_{41}$ g	Verlust beim Erhitzen g	Theoretischer Verlust g	Fehler g
1	0.3000	2.0	0.2170	0.2149	+ 0.0021
2	0.3000	2.0	0.2155	0.2149	+ 0.0006
3	0.3000	2.0	0.2154	0.2149	+ 0.0005
4	0.3000	2.0	0.2156	0.2149	+ 0.0007
5	0.3000	2.0	0.2157	0.2149	+ 0.0008
6	0.3000	2.0	0.2148	0.2149	− 0.0001

Die Gewichtskonstanz des Natriumparawolframats ist von Zeit zu Zeit zu prüfen durch Schmelzen und abermalige Wägung. Das Jodid kann der abgekühlten festen Masse zugesetzt und zur Entfernung des Jods erhitzt werden. Die Flamme ist so zu regulieren, daß eine zu heftige Reaktion, durch die mechanische Verluste entstehen könnten, vermieden wird. Schwaches Erwärmen während 7—10 Minuten war ausreichend, die in der Tabelle zusammengestellten Resultate zu erhalten.

Es ist von Interesse festzustellen, daß bei Anwendung dieses Flußmittels die Zersetzbarkeit der Halogensalze — das Fluorid ist eine Ausnahme — mit Zunahme des Atomgewichtes des Halogens steigt. Jod mit einem Atomgewicht von 126.92 wird bei Anwendung von Parawolframat völlig aus Jodiden ausgetrieben. Brom mit einem Atomgewicht von 79.94 wird zu ungefähr 60% entfernt und von Chlor mit einem Atomgewicht 35.46 werden ungefähr bis zu 46% aus dem Salze vertrieben. Nach diesen Beobachtungen wäre natürlich zu erwarten, daß Fluor mit dem Atomgewicht 19 einen geringeren Grad der Zersetzung seiner Salze zeigen würde als Chlor; statt dessen findet es jedoch seine Stellung zwischen Brom und Chlor, indem das entsprechende Salz unter ähnlichen Bedingungen zu etwa 57% zersetzbar ist. Es scheint jedoch, daß die anscheinend große Empfindlichkeit des Fluorids gegen atmosphärische Einflüsse in Wirklichkeit durch den hygroskopischen Charakter des Fluorids bedingt wird, wenn man es mit dem Parawolframat behandelt.

Salze der Halogensauerstoffsäuren.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß die Einwirkung von Natriumparawolframat auf Halogenide — mit Ausnahme der Jodide — unvollständig verläuft, ist es von Interesse, die Wirkung desselben Schmelzmittels auf einige Salze der Halogensauerstoffsäuren im Schmelzfluß kennen zu lernen, nämlich auf Chlorate und Perchlorate, Bromate und Jodate. Im Hinblick auf die verschieden große Zersetzlichkeit von Chloriden, Bromiden und Jodiden ist es natürlich zu erwarten, daß auch die Salze der Halogensauerstoffsäuren sich in derselben Reihenfolge zersetzen, was auch tatsächlich zutrifft.

Unter ähnlichen Versuchsbedingungen zerfielen von Chloraten etwa 40%, von Bromaten 67%, und die Jodate völlig innerhalb 10 Minuten. Bei den Jodaten war eine Schmelzdauer von 4 bis 7 Minuten ausreichend, um das ganze Jod zu entfernen.

Bei der Schmelzung beginnt zuerst Sauerstoff zu entweichen, und die Entwickelung des Halogens verläuft geschwind. Wenn der Sauerstoff des Salzes vollkommen ansgetrieben ist, so geht die Reaktion nur sehr langsam weiter, da nun der atmosphärische Sauerstoff oder die Feuchtigkeit in Wirkung tritt. Die Versuche zeigten, daß weder das Chlor aus den Chloraten noch das Brom aus den Bromaten unter analytisch brauchbaren Bedingungen in angemessener Zeit entwich; dagegen war eine 5 Minuten dauernde Schmelzung, die mit äußerster Sorgfalt vorgenommen wurde, um mechanische Verluste zu vermeiden, ausreichend, das Jod aus einem Jodat zu entfernen.

Die Anwendung von Natriumparawolframat bei der Bestimmung von Jod und Sauerstoff in Jodaten wird durch die folgende Tabelle erläutert.

Analyse von chemisch reinem Kaliumjodat des Handels nach dem Trocknen.

Nr.	Angew. KJO_3 g	Angew. $Na_{10}W_{12}O_{41}$ g	Verlust beim Erhitzen g	Theoretischer Verlust g	Fehler g
1	0.3000	2.0	0.2335	0.2339	+ 0.0004
2	0.3000	2.0	0.2335	0.2339	+ 0.0004
3	0.3000	2.0	0.2330	0.2339	+ 0.0004
4	0.3000	2.0	0.2330	0.2339	+ 0.0009

Es ist vorteilhaft, den Platintiegel durch Fächeln mit kleiner Flamme zu erhitzen, wodurch ein überflüssig stürmischer Verlauf der Reaktion verhindert wird.

New Haven, U. S. A., The Kent Chem. Laboratory of Yale Universtity.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. September 1913.

Über die Legierungen des Cers mit Silicium und Wismut.

Von

Rudolf Vogel.

Mit 2 Figuren im Text und 2 Tafeln.

I. Cer-Siliciumlegierungen.

Die Tatsache, daß Cer mit den Elementen Zinn und Blei der vierten natürlichen Gruppe des periodischen Systemes unter heftiger Reaktion eine Reihe chemischer Verbindungen eingeht, hat gezeigt, daß das Cer diesen Elementen wenig verwandt ist und der Familie dieser Elemente jedenfalls nicht beigezählt werden darf. Um diesen Schluß durch ein weiteres Beispiel zu bestätigen, versuchte ich, die Beziehungen des Cers zum Silicium aufzuklären. Dies gelang zwischen 16—100% Silicium und es ließ sich feststellen, daß Cer und Silicium sich bei hoher Temperatur mit außerordentlicher Heftigkeit verbinden und mindestens eine chemische Verbindung geben, welcher höchstwahrscheinlich die einfache Formel CeSi zukommt. Die Frage, ob Cer und Silicium noch weitere chemische Verbindungen eingehen, bleibt vorläufig offen, da es mir im Gebiete der cerreicheren Legierungen mit 0—30% Silicium infolge der immer wachsenden experimentellen Schwierigkeiten auf keinem Wege glückte, irgendwelche Anhaltspunkte über diesen Teil des Zustandsdiagrammes zu gewinnen.

Die Ursache für das Mißglücken aller Versuche, cerreiche Legierungen mit 0—30% Silicium herzustellen und zu untersuchen, liegt nicht allein darin, daß bei der Vereinigung des Cers mit Silicium eine ungewöhnlich große Wärmemenge frei wird, sondern in dem Umstande, daß gleichzeitig die Vereinigung erst bei einer sehr hohen Temperatur, nämlich bei etwa 1400° (etwa der Schmelztemperatur des Siliciums) stattfindet. Bei den Versuchen, Legierungen von je 20 g, welche viel von der Verbindung enthalten, durch allmähliches Eintragen kleiner Cerstückchen von höchstens 1 g in das geschmolzene Silicium herzustellen, steigt infolgedessen die Temperatur immer so hoch, daß einerseits bei Verwendung von Schmelzgefäßen aus Kohle sehr beträchtliche Mengen von Cerkarbid

in die Schmelze gelangen, und daß andererseits Schmelzrohre aus Porzellan und ähnlichem schwer schmelzbarem Material, dessen Zusammensetzung mir nicht bekannt war,[1] ebenso Quarzgefäße, noch vor dem Erreichen der beabsichtigten Endkonzentration der Schmelze entweder schmolzen oder durch chemische Einwirkung der Schmelze zerstört wurden. Cer wirkt nämlich bei hoher Temperatur auf Oxydverbindungen des Siliciums, wie z. B. Porzellan, ganz ähnlich wie Magnesium. Ebenso wie dieses das Porzellan bei hoher Temperatur unter Bildung der Verbindung Mg_2Si reduziert[2] und diese Reaktion, wenn sie bei genügend hoher Temperatur eingeleitet wird, stürmisch verläuft, so wirkt auch Cer, allerdings erst bei höherer Temperatur, reduzierend auf Porzellan, und analog bildet sich in diesem Falle die Cer-Siliciumverbindung CeSi. Untersucht man eine Probe des Reaktionsproduktes mikroskopisch, so bemerkt man von der Schlacke eingeschlossene, hellgelbliche, abgerundete Kristallite, welche mit den in den Cer-Siliciumlegierungen ausgeschiedenen Kristalliten dieser Verbindung augenscheinlich identisch sind. Hat diese Reaktion bei einer Temperatur von schätzungsweise 1800—2000°, welche beim Einwerfen kleiner Siliciumstückchen in eine Cer- bezw. Cer-Siliciumschmelze von ca. 1400° lokal und vorübergehend entsteht, einmal eingesetzt, so verläuft sie ebenfalls stürmisch, und die Vernichtung des Schmelzrohres, der Verlust der Schmelze und leider auch meistens das Unbrauchbarwerden des Ofens durch anklebende Schmelzmassen war dann nicht mehr aufzuhalten.

Schmelzgefäße aus Kohle hielten zwar der Einwirkung der Schmelze stand und es gelang auch, cerreiche Reguli mit mehr als 70% Cer von vertrauenerweckendem metallischem Aussehen herzustellen, jedoch glückte es nicht, die Abkühlungskurven festzustellen wegen der fast momentanen Zerstörung des Thermoelementes beim Eintauchen in die Schmelzen bei ca. 1500°. Ebenso wurden auch alle Versuche, auf mikroskopischem Wege Aufschluß über das mögliche Vorhandensein noch weiterer Cer-Siliciumverbindungen zu erhalten, durch das Zerrieseln der Reguli vereitelt, welches sich innerhalb weniger Minuten vollzog, und nach dem höchst intensiven, von der Zersetzung des Cerkarbids durch Feuchtigkeit herrührenden

---

[1] Von der Firma Haldenwanger gelieferte Schmelzrohre, welche sich sonst bei hoher Temperatur gut bewährten.

[2] Über Magnesium-Siliciumlegierungen, *Z. anorg. Chem.* **61** (1909), 46.

lauchartigen Geruch zu schließen, durch sehr beträchtliche Mengen von Cerkarbid verursacht wurde.

Um die Bildung so großer Mengen von Cerkarbid, bzw. bei Verwendung von Gefäßen aus Porzellan die Reduktion des letzteren zu vermeiden, wurde versucht, die Legierungen bei einer etwas niedrigeren Temperatur von etwa 1200—1300° durch Eintragen von Siliciumstückchen in geschmolzenes Cer herzustellen. Hierbei fand jedoch zunächst keine Vereinigung statt, die Siliciumstückchen stiegen vielmehr an die Oberfläche der spezifisch sehr viel schwereren Cerschmelze, wo sie sich jedenfalls mit feinen Oxyd- bzw. Nitridhäutchen überzogen, so daß die Reaktion erst bei einer sehr viel höheren Temperatur plötzlich mit explosionsartiger Heftigkeit unter Herausschleudern der Schmelze eintrat.

Unter diesen Umständen blieb nur übrig, die Darstellung der Legierungen in Porzellangefäßen vorzunehmen und bei sehr vorsichtigem sukzessivem Eintragen kleiner Cerstückchen in geschmolzenes Silicium, was von jedesmaligem scharfem Zischen und Aufblitzen der Schmelze begleitet war, zu versuchen, den Eintritt der Reaktion zwischen Schmelze und Porzellan zu verhüten. Auf diese Weise gelang es, die Legierungen bis zu einem Cergehalt von 70% darzustellen und ihre Abkühlungskurven zu bestimmen. Diese Reguli zeigten meist eine unverändert metallische Oberfläche und erwiesen sich bei der mikroskopischen Untersuchung trotz der großen Differenz der spezifischen Gewichte der Komponenten (Cer = 6.63, Si = 2.49) als vollkommen gleichmäßig zusammengesetzt. Über 50% Cer waren die Reguli in steigendem Maße von Hohlräumen durchsetzt. Eine erhebliche Einwirkung der Schmelze auf das Porzellan hatte nicht stattgefunden. Geruch nach Kohlenwasserstoffen war an

Tabelle 1.

Zusammensetzung der Legierungen in Gew.-%		Temp. des Beginns der Ausscheidung einer Kristallart in °	Temp. u. Zeitdauer der eutektischen Kristallisation	
Si	Ce		in °	in Sek.
30*	70	1423	1240	65
35*	65	1370	1240	100
40*	60	1310	1240	150
45*	55	1265	1240	210
70	30	1380	1232	160
90	10	1400	1220	100
100	0	1415	—	—

* mit reinerem Silicium hergestellt, welches auf aluminothermischem Wege erhalten war und 99.2 % enthielt.

keinem der Reguli wahrzunehmen, es hatte sich also, obwohl das von mir verwandte Cer eine geringe Menge Kohle enthält, jedenfalls kein Cerkarbid gebildet.

Aus Tabelle 1 und Fig. 1 ist das Ergebnis der thermischen Untersuchung ersichtlich. Cer und Silicium bilden hiernach jedenfalls eine Verbindung. Das experimentell noch ermittelte Kurven-

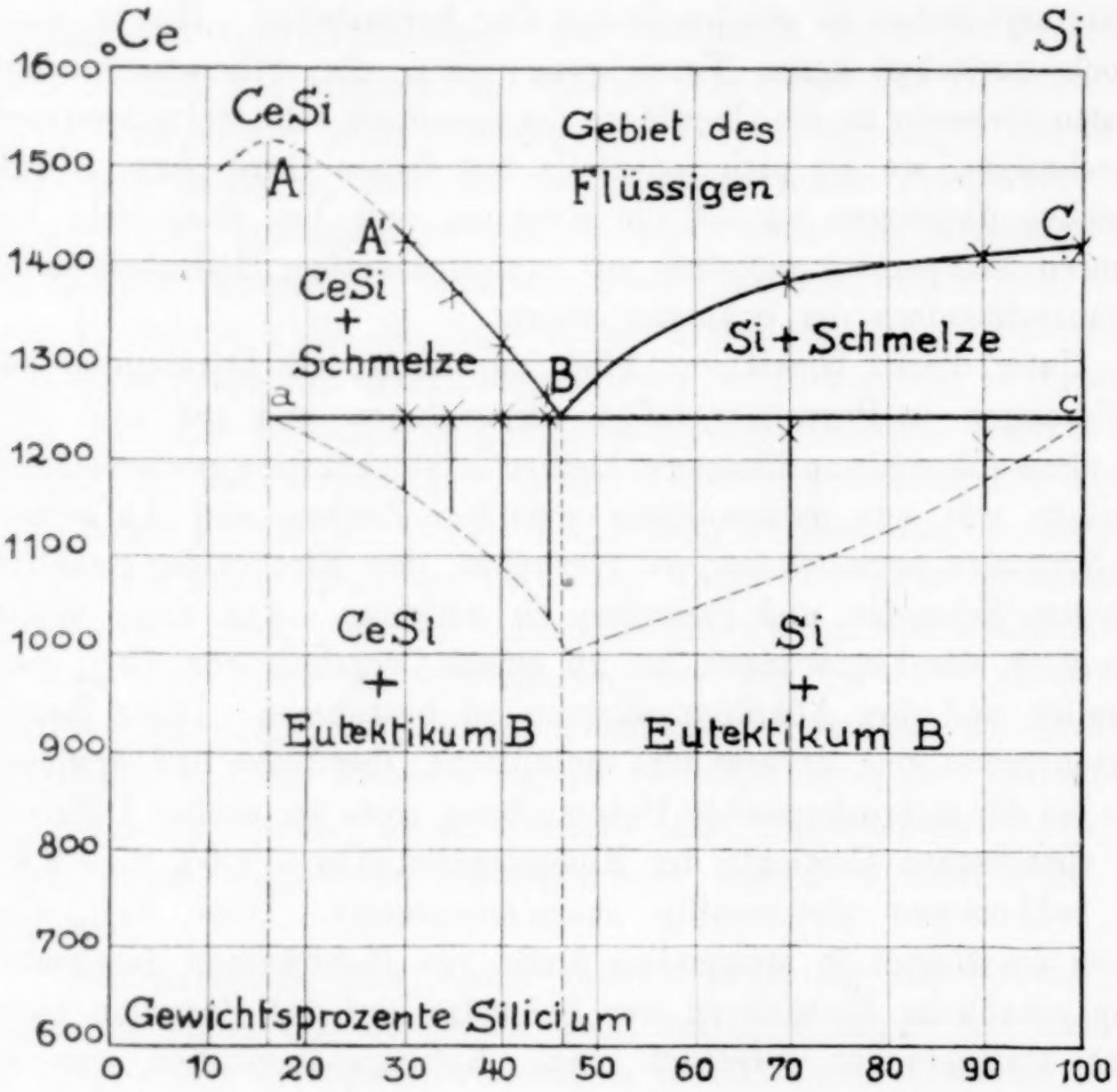


Fig. 1.

Zustandsdiagramm der Cer-Siliciumlegierungen zwischen 16 und 100 % Silicium.

stück A', B ist der Anfang der Kurve, welche die primäre Ausscheidung der Verbindung aus der Schmelze angiebt, BC ist die Kurve der primären Ausscheidung von Silicium. Bei 1240° kristallisiert die Verbindung mit Silicium eutektisch. Die Zusammensetzung des Eutektikums liegt bei 47 % Silicium. Die Zusammensetzung der Verbindung läßt sich natürlich aus den wenigen Versuchsdaten mit Bestimmtheit nicht nachweisen. Aus der Extrapolation der sehr deutlichen eutektischen Haltezeiten, welche zeigt, daß die eutektische Ausscheidung bei ca. 17 % Silicium Null wird,

kann man indessen mit großer Wahrscheinlichkeit schließen, daß die Zusammensetzung der Verbindung der einfachen Formel CeSi mit 16.4% theoretischem Siliciumgehalt entspricht.

In Übereinstimmung mit den thermischen Daten sieht man auf den ungeätzten Schliffflächen der Reguli mit 30—47% Silicium die Verbindung in Form primär ausgeschiedener, gelber, abgerundeter Kristallite, deren Menge dem Diagramm gemäß mit steigendem Siliciumgehalt der Legierungen abnimmt. Ein Schliff mit 45% Silicium zeigt, von wenigen primär ausgeschiedenen Kristalliten der Verbindung abgesehen, ausschließlich das sehr schön lamellar ausgebildete Eutektikum, dessen beide Komponenten, die Verbindung an ihrer gelben und das Silicium an seiner grauweißen Farbe deutlich von einander zu unterscheiden sind. Von 47% Silicium an tritt Silicium in wachsender Menge als primär ausgeschiedenes Strukturelement auf. Es bildet die bekannten charakteristischen hellglänzenden, unter sich orientierten mikroskopischen Nadeln, welche sich unter dem Mikroskop als große grauweiße Balken darstellen.

Reguli, welche die primär ausgeschiedene Verbindung enthalten, erweisen sich als nicht pyrophor und überhaupt gegen chemische Einflüsse recht beständig. An der Luft bleiben die Reguli unverändert. Die auf den Schliffflächen mikroskopisch sichtbaren Kristallite der Verbindung bedecken sich auch nach Monaten nicht mit Oxyd und werden bei Zimmertemperatur von konzentrierten Säuren nicht angegriffen. Die Reguli sind durchweg sehr hart und spröde. Die Verbindung selbst scheint weicher als Silicium zu sein, da letzteres nach dem Polieren der Schliffflächen etwas im Relief steht.

II. Cer-Wismutlegierungen.

Zur Prüfung des Verhaltens von Cer gegen einen Vertreter der fünften natürlichen Gruppe des periodischen Systems schien Wismut wegen seines niedrigen Schmelzpunktes und seiner relativ großen Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation das geeignetste Element zu sein. Wider Erwarten ist man aber auch bei der Durchführung dieser Untersuchung von kaum überwindlichen experimentellen Schwierigkeiten behindert

Die Legierungen wurden, im Gewichte von je 20 g, zwischen 0 und 50% Wismut durch Eintragen kleiner Wismutstückchen von weniger als 1 g in das geschmolzene Cer, zwischen 50 und 100%

Wismut umgekehrt durch Eintragen von Cerstückchen in das geschmolzene Wismut hergestellt. Die Vereinigung jedes einfallenden Cer- bzw. Wismutstückchens mit der Schmelze erfolgte mit größter Heftigkeit und nahm infolge der durch die rapide Temperatursteigerung herbeigeführten Verdampfung von etwas Wismut (Sp. zw. 1090 u. 1450°), äußerst leicht einen explosionsartigen Verlauf unter Herausschleudern der Schmelze. Sehr häufig hatte das Einfallen kleiner Wismutstückchen in die Schmelze auch ein meterhohes Herausschleudern nur kleiner Anteile derselben zur Folge. Vielfach mußten daher Reguli, deren Zusammensetzung auf diese Weise unsicher geworden war, verworfen werden. In anderen Fällen war die Vereinigung mit Stoß und Erschütterung des Schmelzrohres verbunden. Der Zusatz der anderen Komponente zur Schmelze wurde immer bei einer Anfangstemperatur derselben von 1100° vorgenommen, da die Schmelztemperatur der entstehenden Legierungen, wie das Zustandsdiagramm zeigt, von den beiden reinen Komponenten her sehr rasch ansteigt und man bei zu niedriger Anfangstemperatur riskiert, daß die später zugesetzten Metallstückchen auf der Oberfläche der kristallisierten Legierung, welche durch den Heizstrom des Ofens nicht so rasch wieder zum Schmelzen gebracht werden kann, liegen bleiben und sich bei andauerndem Erhitzen allmählich in Oxyde bzw. Nitride oder Karbide verwandeln. Andererseits darf man die Temperatur, um Explosion sowie eine lebhafte Reaktion der Schmelze mit dem Gefäß zu verhüten, nicht zu hoch steigen lassen. Es gilt daher, die Temperatur der Schmelze innerhalb dieser Grenzen mit Hilfe des Heizstromes und unter Berücksichtigung der bei jedem Zusatz von Cer bzw. Wismut auftretenden Temperaturerhöhung zu regulieren. Die Darstellung der Legierungen konnte ausschließlich in Schmelzrohren aus Kohle vorgenommen werden, da Porzellangefäße im vorliegenden Falle bei hoher Temperatur nicht allein vom Cer sondern auch von geringen Mengen von Wismutoxyd infolge Bildung einer leichtflüssigen Schlacke schnell gänzlich zerstört wurden. Glücklicherweise wirkt bei Verwendung von Kohlerohren die Bildung von etwas Cerkarbid nicht allzu störend. Nach der Intensität des von der Zersetzung des Cerkarbids herrührenden Geruches zu urteilen war die Bildung von Cerkarbid bei vorwiegendem Cergehalt der Legierungen unerheblich, nahm dann bei mittleren Konzentrationen, in dem Maße als die Legierungen höher erhitzt werden mußten, zu und hörte schließlich über 70% Wismut fast ganz auf.

Tabelle 2.

Zusammensetzung der Legierungen in Gew.-% Bi	Ce	Temp. des Beginns der Ausscheidung einer Kristallart in °	Temperaturen und Zeitdauer der im Zweistoffsystem nonvarianten Gleichgewichte: Temp. in °	Zeit in Sek.	Temp. in °	Zeit in Sek.	Temp. in °	Zeit in Sek.	Temp. in °	Zeit in Sek.	Temp. in °	Zeit in Sek.
0	100	830	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	98	?	747	15	—	—	—	—	—	—	—	—
5	95	?	757	25	—	—	—	—	—	—	—	—
10	90	?	757	20	—	—	—	—	—	—	—	—
15	85	?	762	10	—	—	—	—	—	—	—	—
20	80	?	757	5	—	—	—	—	—	—	—	—
25	75	1235	755	weniger als 5	—	—	—	—	—	—	—	—
30	70	1395	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35	65	?	—	—	1400	20	—	—	—	—	—	—
40	60	1510	—	—	1395	5	—	—	—	—	—	—
45	55	1570	—	—	1400	weniger als 5	—	—	—	—	—	—
55	45	1630	—	—	—	—	1525	5	—	—	—	—
60	40	1610	—	—	—	—	1525	25	—	—	—	—
65	35	?	—	—	—	—	1525	5	862	?	250	30
70	30	1445	—	—	—	—	—	—	882	?	248	60
75	25	?	—	—	—	—	—	—	882	?	252	50
80	20	990	—	—	—	—	—	—	884	?	262	130
90	10	615	—	—	—	—	—	—	—	—	262	170
95	5	?	—	—	—	—	—	—	—	—	262	230
98	2	?	—	—	—	—	—	—	—	—	262	270
100	0	262	—	—	—	—	—	—	—	—	262	290

Die Aufnahme der Abkühlungskurven war infolge der raschen, häufig momentanen Zerstörung des Porzellanschutzrohres des Termo-

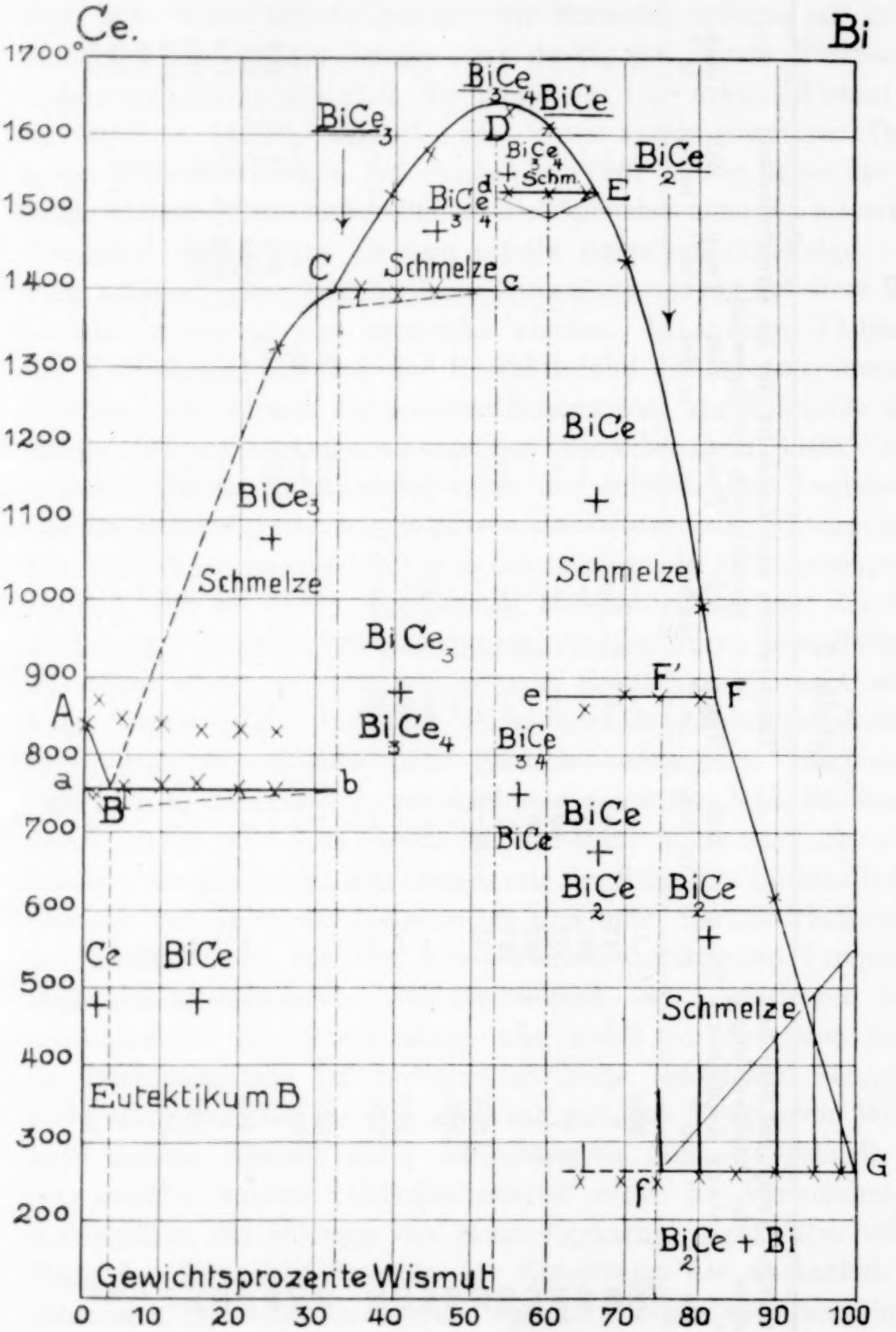


Fig. 2. Zustandsdiagramm der Cer-Wismutlegierungen.

elementes durch die Schmelze und, wenn selbst das Schutzrohr stand hielt, des Thermoelementes selbst durch hindurch diffundierende

Gase (CO und wahrscheinlich auch Bi-Dampf) eine äußerst mühsame. In Tabelle 2 u. Fig. 2 findet man die Resultate, welche es nach vielen vergeblichen Versuchen zu erhalten glückte, verzeichnet.[1] Die thermischen Effekte der Kristallisation waren meist nur klein und stellenweise, wie z. B. die Temperaturen der primären Ausscheidung zwischen 3 und 25% Wismut überhaupt nicht zu erkennen.

Auch hier erwies sich wieder die mikroskopische Analyse der Struktur der Legierungen als ausgezeichnetes und bei der Schwierigkeit der thermischen Untersuchung unentbehrliches Mittel, um von vornherein bestimmte Anhaltspunkte betreffs des Zustandsdiagrammes zu gewinnen, bzw. über die oft unsichere Bedeutung der thermischen Daten mit Sicherheit zu entscheiden. Durch die rasche Veränderung der Cer-Wismutlegierungen an der Luft wird auch die mikroskopische Untersuchung ihrer Struktur leider erschwert. Die Schliffflächen aller Reguli, mit Ausnahme der viel freies Wismut enthaltenden, laufen an der Luft sofort an. Da die chemischen Verbindungen von Cer und Wismut betreffs ihres Verhaltens gegen chemische Einwirkungen und auch teilweise durch ihre Kristallform sich nicht viel voneinander unterscheiden, so ist die Differenzierung der Strukturelemente auf den Schliffflächen keine besonders ausgesprochene, immerhin aber genügend, um sie bei genauerem Studium sicher zu identifizieren. Für ein klares Hervortretenlassen der Struktur erwies sich als notwendig, das Polieren der Schliffflächen nicht auf trockenem Wege vorzunehmen. Bei Verwendung von in Wasser suspendiertem Aluminiumoxyd gelang die Erzeugung der erforderlichen Politur ohne Schwierigkeit, nur machte sich hierbei der Übelstand sehr störend bemerkbar, daß die Politur, wenn es nicht gelang, anhaftende Feuchtigkeit sofort vollständig zu entfernen, infolge eintretender Zersetzung der Legierung durch Wasser wieder zerstört wurde. Es kam (zwischen 40 und 70% Bi) vor, daß während des Polierens die Oxydation durch die Benetzung des Regulus mit Wasser energischer wurde, der ganze Regulus sich erhitzte, ins Glühen geriet und hierbei rasch und vollständig im Oxydpulver zerfiel. Infolge der leichten Oxydationsfähigkeit der Legierungen zwischen 35 und 65% Wismut blieben für die Beobachtung der Struktur nur wenige Augenblicke, indem dieselbe

[1] Die Ermittelung der Abkühlungskurven gelang schließlich mit Hilfe von Schutzrohren von besonders guter Qualität, welche früher von der Kgl. Porzellanmanufaktur in Berlin hergestellt wurden, jedoch nicht wieder zu beschaffen waren.

alsbald unter einem gleichmäßigen Grau verschwand. Dagegen bildete sich bei vorwiegendem Cer- und Wismutgehalt der Legierungen die größte Deutlichkeit der Struktur durch verschiedenartiges Anlaufen der betreffenden Kristallarten erst nach einigen Minuten heraus, um dann ebenfalls allmählich durch stärkere allgemeine Oxydation wieder abzunehmen, wobei die hierbei durchlaufenen Phasen eines recht verschiedenartigen Aussehens der Struktur anfangs leicht zu Verwechselungen der Strukturelemente führen können.

Auf Taf. V u. VI sind eine Anzahl charakteristischer Strukturen wiedergegeben. Infolge der raschen Veränderung an der Luft konnten besonders Nr. 1, 2 und 3 leider nicht in ihrer größten Deutlichkeit wiedergegeben werden, sondern befanden sich im Augenblick der Aufnahme bereits in einem Zustande wachsender Undeutlichkeit.

Das Zustandsdiagramm (Fig. 2) zeigt wieder denselben Typus, wie ihn die Systeme Ce—Al, Ce—Pb, Ce—Sn aufweisen und welcher durch das Auftreten einer Reihe ungewöhnlich hoch schmelzender chemischer Verbindungen charakterisiert ist. Es bilden sich nach dem Zustandsdiagramm 4 Verbindungen von den Formeln $BiCe_3$, Bi_3Ce_4, BiCe und Bi_2Ce.

Die am höchsten schmelzende Verbindung Bi_3Ce_4, welche sich bei den Temperaturen des Kurvenastes *C D E* primär aus den Schmelzen abscheidet, ist vor allem merkwürdig durch die erstaunliche Höhe ihres Schmelzpunktes, welcher bei einer Zusammensetzung der Verbindung aus etwa gleichen Gewichtsteilen der Komponenten bei 1630°, also um 1368° über dem der am niedrigsten schmelzenden Komponente Wismut liegt und hierin die entsprechenden Verbindungen Ce_2Sn und $CeAl_2$ noch übertrifft. Die Formel Bi_3Ce_4 mit einem theoretischen Bi-Gehalt von 52,8% dieser Verbindung folgt zunächst aus der Lage des Maximums *D* bei rund 53% Wismut. Leider glückte es trotz vieler Versuche nicht, die Abkühlungskurve der der Zusammensetzung der Verbindung entsprechenden Legierung mit 53% Wismut zu bestimmen. Dagegen bestätigte das Aussehen der Struktur der bei diesen Versuchen erhaltenen Reguli, welche völlig homogen waren, glänzende, körnigkristallinische Bruchflächen zeigten und auffallenderweise fast gar nicht nach Karbid rochen, daß diese Konzentration in der Tat die der reinen Verbindung sein muß. Man sieht (Fig. 4, Taf. V) bei der mikroskopischen Untersuchung mit schönster Deutlichkeit die Polyeder der Verbindung, welche

nur noch durch feine Linien voneinander getrennt sind. Auch eine Legierung mit 55% Wismut, welche wenig mehr Wismut enthält als die Verbindung Bi_3Ce_4 erfordert, besteht, wie Fig. 5 zeigt, fast ganz aus dieser Verbindung. Daß zwischen 45 und 55% Wismut eine Verbindung liegen muß, geht auch daraus hervor, daß die thermischen Effekte bei den Temperaturen *Cc* bzw. *dE* nach der Konzentration der Verbindung Bi_3Ce_4 hin kleiner werden. Die Extrapolation der Zeitdauer hat bei der Kleinheit dieser Effekte und den wenigen Versuchsdaten, welche es in diesem Gebiet zu erhalten glückte, für die Ermittelung der Zusammensetzung der Verbindung zwar keine besondere Bedeutung. Führt man aber die Extrapolation aus, so kommt man in beiden Fällen auf eine Konzentration von 53% Wismut, was mit den obigen Daten übereinstimmt. Die Formel Bi_3Ce_4 mit 52.8% Wismut für die fragliche Verbindung ist somit sichergestellt.

Aus Schmelzen, welche mehr bzw. weniger Wismut enthält, als der Formel Bi_3Ce_4 entspricht, scheidet sich diese Verbindung zunächst primär aus. Bei fortschreitender Abkühlung tritt sodann einerseits bei 1525° eine wismutreichere und andererseits bei 1400° eine cerreichere Verbindung als neue Kristallphase hinzu. Es entstehen hierdurch die beiden nonvarianten Gleichgewichte *dE* und *Cc*.

Betrachten wir zunächst das Gleichgewicht *Cc*. Der hierbei auftretende Wärmeeffekt nimmt in der Richtung auf *C* an Deutlichkeit zu und ist am ausgeprägtesten und von etwa gleicher Größe bei 30 und 35% Wismut, woraus folgt, daß sein Maximum zwischen diesen beiden Konzentrationen, bei etwa 32.5% Wismut liegen muß. Diese letztere Konzentration gibt daher die Zusammensetzung der fraglichen Verbindung an und entspricht nahezu der Formel $BiCe_3$ mit 33.1% Wismut. Da diese Konzentration der des Schnittpunktes der Kurvenäste *BC* und *CD* sehr nahe liegt, so entsteht die Frage, ob es sich hier um ein verdecktes Maximum handelt, die Verbindung also unter Reaktion mit der Schmelze *C* und Kristallen Bi_3Ce_4 gemäß der Gleichung.

$$\text{Schmelze } C + Bi_3Ce_4 \rightleftharpoons BiCe_3$$

sich bildet oder ob sich die Verbindung $BiCe_3$ als solche direkt aus der Schmelze abscheidet. Der thermische Befund gibt hierüber keinen Aufschluß, weil sich die Lage des Schnittpunktes *C* aus den vorliegenden Daten nicht mit genügender Genauigkeit bestimmen läßt. Dagegen läßt sich auch hier wieder auf mikroskopischem Wege eine Entscheidung treffen.

Man bemerkt nämlich in dem Konzentrationsgebiet *Cc* das Auftreten von Umhüllungen, das bekannte Merkmal des verdeckten Maximums. Auf den Schliffflächen der Reguli mit 40 und 45% Wismut, deren Herstellung wegen der erwähnten leichten Selbstentzündung beim Feuchtwerden besondere Schwierigkeiten bereitete, sieht man jeden der kleinen braun angelaufenen Kristallite der Verbindung Bi_3Ce_4 umhüllt von einem schmalen, scharf gegen den Kern abgegrenzten Saum aus der Verbindung $BiCe_3$. An einer inhomogenen Legierung mit 35% Wismut, wo das graue Strukturelement $BiCe_3$ an einer wismutreicheren Stelle in Form der eben beschriebenen umhüllenden Säume, an einer benachbarten wismutärmeren Stelle jedoch primär ausgeschieden war, konnte man sich durch unmittelbaren Vergleich überzeugen, daß dies Strukturelement, welches die Kristallite Bi_3Ce_4 umhüllt, mit der Verbindung $BiCe_3$ in der Tat identisch ist. Fig. 3, Taf. V zeigt einen Versuch, die Struktur zwischen 35 und 53% Wismut photographisch wiederzugeben. Hierbei war der als gutes Unterscheidungsmerkmal der Verbindungen $BiCe_3$ und Bi_3Ce_4 dienende beträchtliche Härteunterschied der Verbindungen hinderlich, indem nach dem Polieren auf elastischer Unterlage die harten Kristallite Bi_3Ce_4 im Relief stehen, während die umhüllenden Säume der weicheren Verbindung $BiCe_3$ und das noch weichere Eutektikum *B* auf ein entsprechend tieferes Niveau abgeschliffen sind. Infolgedessen sind die schmalen helleren Säume der Verbindung $BiCe_3$, welche die kleinen abgerundeten Kristallite Bi_3Ce_4 umgeben und bei direkter Betrachtung sehr deutlich zu sehen sind, auf der Abbildung unscharf, und die Struktur des die Grundmasse bildenden hier dunkel erscheinenden Eutektikums *B* ist überhaupt nicht erkennbar. Einzelne Kristallite, an denen die Umhüllung deutlich wahrnehmbar ist, sind in der Figur durch Kreuze kenntlich gemacht.

Die Verbindung $BiCe_3$ scheidet sich bei der Temperatur von *Cc* also nicht direkt aus der Schmelze ab, sondern es liegt ein verdecktes Maximum vor und die Verbindung bildet sich aus einer Schmelze von nur wenig höherem Cergehalt und Kristallen Bi_3Ce_4 gemäß der Gleichung

$$\text{Schmelze } C + Bi_3Ce_4 \rightleftharpoons BiCe_3 \qquad (1)$$

Bei weiter zunehmendem Cergehalt der Legierungen scheidet sich die Verbindung $BiCe_3$ längs *BC* primär aus den Schmelzen ab und kristallisiert schließlich bei 757° mit Cer eutektisch.

Wie aus dem Diagramm ersichtlich, zeigten die Abkühlungskurven der Legierungen mit 3—25% Wismut außer dem von der eutektischen Kristallisation herrührenden noch einen weiteren sehr kleinen thermischen Effekt zwischen 830—860°, dessen Deutlichkeit mit wachsendem Cergehalt der Legierungen zunahm. Während die thermischen Daten allein betreffs der Zustandsänderungen, welche sich bei 757° und zwischen 830° und 860° vollziehen, verschiedene Deutungsmöglichkeiten offen lassen, läßt sich wiederum auf mikroskopischem Wnge eine Entscheidung treffen. Die mikroskopische Untersuchung der Struktur zeigt nämlich, daß in dem fraglichen Konzentrationsintervall von 3—25% Wismut durchweg als primär ausgeschiedene Kristallart die Verbindung $BiCe_3$ auftritt, deren Menge, dem Diagramm entsprechend, mit wachsendem Cergehalt der Legierungen abnimmt. Dieser Befund wird durch Fig. 1 u. 2, Taf. V wiedergegeben. Man sieht in Fig. 2 (25% Wismut) eine größere, in Fig. 1 (10% Wismut) eine entsprechend kleinere Menge Kristalle $BiCe_3$, deren Schnittflächen infolge Einwirkung der Luft dunkel geätzt, bzw. schon stark korrodiert sind. Gleichzeitig ersieht man aus Fig. 1, welche die Kristalle in verschiedenen Richtungen durchschnitten zeigt, daß die Verbindung bei ihrer Ausscheidung lange sechsseitige Prismen bildet.

Außerdem erkennt man aber auf den ganz frisch polierten Schliffflächen noch zwei weitere Strukturelemente, ein gelbliches, welches die in frischem Zustande grauviolett erscheinenden Prismen der Verbindung $BiCe_3$ als Grundmasse umgibt, und in dieser Grundmasse eingebettet ein drittes, nnch helleres, grünlichweißes Strukturelement mit abgerundeten, unregelmäßigen Umrissen, dessen Menge geringer ist als die der gelbliche Grundmasse. Außerdem enthält die letztere noch kleine (eutektische) Partikel der Verbindung $BiCe_3$. Durch Oxydation werden diese Unterschiede jedoch schon nach wenigen Minuten undeutlich und sind daher auf den Photogrammen 1 und 2 leider nicht mehr zu erkennen. Man überzeugt sich nun, daß die anfangs gelbliche, später grau anlaufende Grundmasse aus Cer besteht. Betreffs des helleren, grünlich weißen Strukturelementes könnte man hiernach vermuten, daß es sich um eine weitere Cer-Wismutverbindung handelt, welche sich entweder unter Reaktion einer cerreicheren Schmelze mit der Verbindung $BiCe_3$, oder in festem Zustande unter Reaktion von Cer mit der Verbindung $BiCe_3$ bildete. Träfe eines von beiden zu, so müßte aber in jedem Falle die Verbindung $BiCe_3$ von dem grünlichweißen Strukturelement, und dieses

wieder von der gelblichen Grundmasse des Cers umgeben sein. Wie schon erwähnt, zeigen aber die drei Strukturelemente diese Anordnung nicht, sondern die Verbindung $BiCe_3$ und das grünlichweiße Strukturelement sind, jedes für sich, von Cer umgeben. Die fragliche Kristallart kann daher keine Verbindung zwischen Cer und Wismut sein, sondern ist wohl als eine Verbindung von Wismut mit einem der dem Cer beigemengtem Elemente Lanthan und Didym zu betrachten. Die thermischen Effekte zwischen 830 und 860° sind der Ausscheidung dieser Verbindung, die bei 757° auftretenden dagegen der Kristallisation des Eutektikums *B* zuzuschreiben, weil das Cer, der Hauptbestandteil dieses Eutektikums, die die beiden andern Strukturelemente umgebende Grundmasse bildet, also das zuletzt Ausgeschiedene ist.

Bei der Abkühlung von Schmelzen, welche mehr Wismut enthalten als der hochschmelzenden Verbindung Bi_3Ce_4 entspricht, tritt, nachdem sich zwischen 53 und 65% Wismut längs *D E* die genannte Verbindung ausgeschieden hat, bei 1525° eine weitere, wismutreichere Verbindung auf. Da der thermische Effekt, welcher die Bildung dieser Verbindung aus Schmelze *E* und Kristallen Bi_3Ce_4 angibt, auf der Abkühlungskurve eine Legierung mit 60% Wismut besonders ausgeprägt ist, dagegen sowohl nach höherem wie nach niedrigrem Wismutgehalt der Legierungen kleiner wird, so darf man schließen, daß sich bei etwa 60% Wismut die maximale Menge der Verbindung bildet und der fraglichen Verbindung die einfache Formel BiCe, welche 59.8% Wismut erfordert, zukommt. Ihre Bildung, welche infolge Auftretens von Umhüllungen unvollständig verläuft, erfolgt nach der Gleichung:

$$\text{Schmelze } E + Bi_3Ce_4 \rightleftarrows BiCe. \qquad (2)$$

Die Verbindung BiCe scheidet sich zwischen 65 und 82% Wismut längs *E F* primär aus. Bei 882° reagiert sie mit der Schmelze *F* unter Bildung einer noch wismutreicheren Verbindung. Aus der maximalen Deutlichkeit des thermischen Effektes bei 882°, welche bei 75% liegt, sowie aus der Extrapolation der sehr deutlichen Haltezeiten bei der Kristallisation von Wismut *f G*, welche, wenn man die infolge Auftretens von Umhüllung abnorm vergrößerten Haltezeiten zwischen 60 und 80% Wismut ausschaltet, ebenfalls bei 75% Wismut gleich Null werden, ergibt sich für die Zusammensetzung der Verbindung die Formel Bi_2Ce, welche 74.8% Wismut erfordert. Die Verbindung bildet sich bei 882° gemäß der Gleichung:

$$\text{Schmelze } F + BiCe \rightleftarrows Bi_2Ce. \qquad (3)$$

Der Kurvenast FG gibt den Beginn der primären Ausscheidung der Verbindung Bi_2Ce zwischen 82 und 100% Wismut an. Wenn die Temperatur bis auf 262° gesunken ist, hat sich die Verbindung vollständig ausgeschieden und es kristallisiert zum Schluß zwischen f und G reines Wismut.

Die thermische Entstehungsgeschichte der Legierungen mit 53—100% Wismut läßt sich an ihrer Struktur mikroskopisch deutlich verfolgen und bestätigen. Infolge der Unvollständigkeit des Reaktionsverlaufes bei den Temperaturen von dE und eF entspricht die Struktur in dem betreffenden Konzentrationsgebiet von 53—82% Wismut durchweg nicht dem Gleichgewicht. Im Falle des Gleichgewichtes müßten diese Legierungen aus folgenden Kristallarten bestehen:

53—60%	Wismut:	Bi_3Ce_4 + BiCe
60%	„	BiCe
60—75%	„	BiCe + Bi_2Ce
75%	„	Bi_2Ce
75—100%	„	Bi_2Ce + Bi

Statt dessen enthalten die Legierungen zwischen 53 und 60% Wismut gleichzeitig alle vier oben angeführten Kristallarten. In Fig. 6, Tafel VI (60% Wismut) ist diese abnorme Struktur wieder gegeben. Ziemlich in der Mitte der Abbildung sieht man eine verzweigte Masse der primär ausgeschiedenen, sehr harten und deswegen deutlich im Relief stehenden Verbindung Bi_3Ce_4. Diese Masse ist umhüllt von einer ein wenig dunkleren Schicht, welche aus der Verbindung BiCe besteht und sich sekundär gemäß der Reaktionsgleichung (2) unter teilweiser Aufzehrung der Kristallart Bi_3Ce_4 gebildet hat. In analoger Weise hat sich hierauf, gemäß der Gleichung, (3) tertiär die Verbindung Bi_2Ce gebildet, welche die Schicht der Verbindung BiCe als hellere, granuliert erscheinende Masse umgibt. Diese letztere ist schließlich noch umgeben von ganz hellem, quartär ausgeschiedenem Wismut.

Zwischen 60 und 82% Wismut bestehen die Legierungen aus drei Strukturelementen, nämlich den Verbindungen BiCe, Bi_2Ce und Wismut. Die Struktur hat in diesem Gebiet das in Fig. 7, Tafel VI wiedergegebene Aussehen. Die primär ausgeschiedene Verbindung BiCe erscheint hier in Form vereinzelter größerer grauer Massen, deren Ränder deutliche Spuren der Aufzehrung unter Bildung der sie umhüllenden dunkler geätzten Verbindung Bi_2Ce gemäß Gleichung (3)

erkennen lassen. An einzelnen Stellen ist hier die den Kristallen Bi_2Ce eigentümliche langgestreckte Form deutlich bemerkbar. Wie in Fig. 6, Taf. VI ist auch hier die Verbindung Bi_2Ce umgeben von einer hellen Grundmasse von Wismut.

Die große und nur wenig voneinander verschiedene Neigung der Verbindungen Bi_3Ce_4, BiCe und Bi_2Ce zur Oxydation erschwerte hier anfangs die Identifizierung der einzelnen Strukturelemente ganz besonders. Ein Beispiel hierfür ist der beim Vergleich von Fig. 6 mit Fig. 7 auffallende Umstand, daß in Fig. 6 die (sekundär ausgeschiedene) Verbindung BiCe dunkler erscheint als die sie umhüllende Verbindung Bi_2Ce, während in Fig. 7 dieselben (hier primär ausgeschiedene) Verbindung heller und die sie umgebende Verbindung Bi_2Ce dunkler erscheint. Dieser Umstand wurde verursacht durch die im Augenblick der Aufnahme verschieden weit fortgeschrittene Oxydation der beiden Schliffflächen, in deren Verlauf die Verbindung Bi_2Ce anfangs eine charakteristische schön hellbraune Farbe annimmt, darauf dunkler und schließlich ganz schwarz wird, während die Anlauffarbe der Verbindung BiCe ein sehr viel langsamer dunkler werdendes Grau ist.

Die wismutreichsten Legierungen mit 82—100% Wismut zeigen die dem Gleichgewichte entsprechende Struktur. Sie bestehn, wie aus Fig. 8, Tafel VI hervorgeht, aus den primär ausgeschiedenen, makroskopischen Nadeln der Verbindung Bi_2Ce, welche hier an ihrer charakteristischen Kristallform und der erwähnten braunen Anlauffarbe leicht erkenntlich ist. Die helle homogene Grundmasse ist sekundär ausgeschiedenes Wismut.

Von den chemischen Eigenschaften der Cer-Wismutverbindungen ist vor allem ihre, bereits erwähnte, große Neigung zur Oxydation bemerkenswert. Läßt man die Reguli an der Luft liegen, so beginnen sie schon nach wenigen Stunden in ein schwarzes voluminöses Pulver zu zerfallen. Dieses Produkt oxydiert sich, wenn man es an der Luft erhitzt, unter Erglühen noch weiter und es hinterbleibt schließlich ein graubraunes Oxydpulver. Von Säuren, auch verdünnten, werden die Reguli sämtlich lebhaft angegriffen, ebenso werden sie von Wasser schon bei Zimmertemperatur, und zwar lebhafter als Cer, zersetzt. Durch Anfeuchten mit Wasser wird der Zerfall der Reguli sehr beschleunigt und die mit der wachsenden Reaktionsgeschwindigkeit zunehmende Temperatur steigert sich, wie bereits erwähnt, besonders zwischen 25 und 75% Wismut, mitunter bis zur Selbstentzündung.

Die Härte der Legierungen nimmt nach mittleren Konzentrationen hin bedeutend zu. Das sehr beträchtliche Härtemaximum scheint der am höchsten schmelzenden Verbindung Bi_3Ce_4 zuzukommen und liegt zwischen dem 5. und 6. Grade der Mohsschen Härteskala.

Die Untersuchung hat gezeigt, daß Cer mit Wismut beim Erhitzen mit äußerster Heftigkeit unter Bildung vier chemischer Verbindungen von den Formeln $BiCe_3$, Bi_3Ce_4, $BiCe$, Bi_2Ce reagiert, unter denen nur eine, $BiCe$, der bekannten 3-Wertigkeit des Cers genügt. Auch die Verbindungen des Cers mit Wismut zeigen wieder ebenso wie seine Verbindungen mit den Elementen Aluminium, Silicium, Zinn und Blei in höchst ausgeprägtem Maße die Merkmale fester Verbindungen, deren Komponenten in chemischer Hinsicht einander fernstehende Elemente von großer gegenseitiger Affinität sind, nämlich eine außerordentlich große positive Bildungswärme und ganz ungewöhnlich hoch über den Schmelzpunkten des Komponenten liegende Schmelztemperaturen.

Cer erweist sich also nach seinem Verhalten zum Wismut, wie zu erwarten, als ein auch der 5. Gruppe des periodischen Systems fernstehendes Element.

Göttingen, Physikal.-Chem. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juni 1913.

Über Salze von Phosphato-, Sulfato- und Perchloratoferrisäuren.

Von

R. F. Weinland und Fr. Ensgraber.

I. Über Salze von Phosphato-ferrisäuren.

A. Alkalihaltige Verbindungen.

Die von Reinhardt[1] gemachte Beobachtung, daß Eisenchloridlösungen durch Zusatz von Phosphorsäure entfärbt werden, sowie die von Rupp[2] konstatierte Tatsache, daß das dreiwertige Eisen in diesen phosphorsauren Lösungen durch Jodwasserstoff nur ganz langsam reduziert wird, brachte uns auf die Vermutung, daß hier ziemlich feste Eisenphosphatokomplexe vorliegen.

Diese konnten entweder saurer Natur sein, wie z. B. die grüne Ferri-oxalsäure

$$[Fe(C_2O_4)_3]H_3,$$

oder sie konnten basischer Natur sein, wie z. B. die rote Hexaacetato-triferribase

$$[Fe_3(CH_3COO)_6](OH)_3.$$[3]

Unsere Untersuchung hat ergeben, daß die in den farblosen bzw. schwach blaßrötlichen Lösungen enthaltenen Komplexe saurer Natur sind, es handelt sich um Ferriphosphorsäuren, und zwar konnten wir die Existenz von zwei derartigen Säuren durch die Darstellung von Alkali(Pyridin)-Salzen nachweisen, nämlich einer Diphosphato- und einer Triphosphato-ferrisäure:

$$Fe(PO_4)_2H_3; \qquad Fe(PO_4)_3H_6.$$

---

[1] *Chem. Ztg.* **1889**, 323; *J. B.* **1889** II, 2396. — Reinhardt benutzte bekanntlich diese Wirkung der Phosphorsäure, um sich bei der Titration von Eisen in salzsaurer Lösung mit Permanganat von der störenden Farbe des Eisenchlorids frei zu machen.

[2] *Chem. Centrbl.* **1909** I, 1361.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3881.

Im Laufe der Untersuchung beobachteten wir dann noch das Ammoniumsalz einer Ferriphosphorsäure, deren Konstitution wir nicht mit Sicherheit ermitteln konnten (siehe hierüber weiter unten S. 346).

Was die Literatur betrifft, so ist von derartigen Alkaliferriphosphaten bis jetzt nur eines erhalten worden, nämlich ein Ammoniumferriphosphat von L. J. Cohen,[1] welcher es auch schon als das Ammoniumsalz einer Ferriphosphorsäure ansieht. Sodann erblicken wir in den von Erlenmeyer[2] dargestellten und als saure Ferriphosphate beschriebenen Verbindungen die Ferriphosphorsäuren, welche den von uns erhaltenen Salzen zugrunde liegen. Wir werden über diese Verbindungen an passenden Stellen unserer Abhandlung berichten.

Im folgenden sind zunächst die Darstellungsmethoden der verschiedenen Alkalisalze der beiden Phosphato-ferrisäuren beschrieben.

Man kann sowohl von Lösungen hydratischen Eisenoxyds in Phosphorsäure ausgehen, als auch von Eisenchloridlösungen, die mit Phosphorsäure versetzt sind. Die Phosphorsäure muß stets im Überschuß vorhanden sein. Aus diesen Lösungen erhält man die Alkalisalze der Ferriphosphatosäuren durch Zusatz von Alkalihydroxyd, -phosphat oder -chlorid. Dabei müssen aber Eisen, Phosphorsäure und Alkali in bestimmtem Verhältnis zueinander sich befinden und des weiteren muß bei der Darstellung der Mehrzahl der Salze längere Zeit erhitzt werden (mindestens 24 Stunden). Erhitzt man kürzere Zeit, so erhält man, wie wir durch viele vergebliche Versuche erfuhren, zwar gut kristallisierte, aber fast niemals einheitliche Salze. Läßt man die Lösungen der Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheiden sich allmählich auch Alkaliferriphosphate aus, es dauert aber ziemlich lange und die Ausbeuten sind schlecht.

Alle präparativen Einzelheiten finden sich im experimentellen Teil. Um aber ein Bild von der Darstellung der Verbindungen zu geben, schildern wir im folgenden einige typische Bereitungsweisen der charakteristischen Salze.

1. Das Natriumsalz der Diphosphato-ferrisäure,

$$Fe(PO_4)_2H_2Na.H_2O,$$

erhält man in Form eines kristallinischen, blaßrosa gefärbten Pulvers durch dreitägiges Erhitzen einer Lösung von 3.4 g hydratischem

[1] *Chem. Centrbl.* **1907** II, 517.

[2] *Ann. Chem.* **194** (1878), 176.

Eisenoxyd mit 49.4 % Eisen in 83 g 85 %iger Phosphorsäure und 96 g 10 %iger Natronlauge ($Fe : PO_4H_3 : NaOH = 1 : 24 : 8$) auf dem Wasserbade.

2. Dasselbe Salz mit $3H_2O$ scheidet sich aus einer Lösung von 22 g hydratischem Eisenoxyd mit 6.3 % Eisen in 35 g 85 %iger Phosphorsäure und 8.0 g Natriumhydroxyd in 20 g Wasser ($Fe : PO_4H_3 : NaOH = 1 : 12 : 8$) aus, wenn man diese Lösung mindestens 6 Monate lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt.

3. Das Natriumsalz der Triphosphatoferrisäure der Formel

$$Fe(PO_4)_3H_5Na.H_2O$$

entsteht als kristallinisches, fast farbloses Pulver, wenn man zu einer Mischung von 56 g Eisenchloridlösung (mit 10 % Eisen und 52 g 85 %iger Phosphorsäure eine konzentrierte Lösung von 54 g Dinatriumphosphat ($Fe : PO_4 : Na = 1 : 6 : 3$) hinzufügt und diese Lösung 24 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

4. Ein saures Ammoniumsalz der Diphosphatoferrisäure der Zusammensetzung

$$(Fe(PO_4)_2H_3)_3NH_3.7H_2O$$

scheidet sich in Form eines blaßrosa gefärbten kristallinischen Pulvers aus einer Lösung aus, welche durch Vermischen von 35 g 85 %iger Phosphorsäure mit 56 g Eisenchloridlösung (von 10 % Fe) und mit einer Lösung von 53.5 g Ammoniumchlorid in 210 g Wasser entsteht ($Fe : PO_4H_3 : NH_4Cl = 1 : 3 : 10$), wenn man dieselbe mindestens 6 Monate lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt.

Wir haben nach den beschriebenen Methoden die folgenden Salze erhalten:

A. Salze der Diphosphatoferrisäure,

Natriumsalz, $Fe(PO_4)_2H_2Na.H_2O$; $Fe : PO_4 : Na = 1 : 2 : 1$;

Ammoniumsalz,[1] $Fe(PO_4)_2H_3.NH_3$; $Fe : PO_4 : NH_4 = 1 : 2 : 1$;

saur. Ammoniumsalz, $(Fe(PO_4)_2H_3)_3NH_3.7H_2O$; $Fe : PO_4 : NH_4 = 1 : 2 : 0.33$;

Pyridinsalz, $Fe(PO_4)_2H_3.C_5H_5N$; $Fe : PO_4 : C_5H_5N = 1 : 2 : 1$.

B. Natriumsalz der Triphosphatoferrisäure,

$Fe(PO_4)_3H_5Na.H_2O$; $Fe : PO_4 : Na = 1 : 3 : 1$.

[1] Dieses Salz wurde, wie oben S. 341 erwähnt, schon früher von L. J. Cohen dargestellt.

C. Ammoniumsalz der Di- und Triphosphatoferrisäure,
$(Fe(PO_4)_2H_3)_3 + Fe(PO_4)_3H_6 + 1.5\,NH_3 + 10\,H_2O$; $Fe:PO_4:NH_4 = 4:9:1.5$.

Wir bemerken, daß es nach keiner der angegebenen Methoden gelang, ein Kaliumsalz einer dieser Säuren darzustellen.

Die Salze bilden kleinkristallinische Pulver, welche blaßrosa gefärbt sind. Diese Farbe tritt besonders dann hervor, wenn man bei auffallendem Lichte die tieferen Schichten (die Furchen) des Pulvers betrachtet.

Sämtliche Salze sind in Wasser sehr schwer löslich; beim Kochen damit zersetzen sie sich nur sehr langsam, wobei das Wasser saure Reaktion annimmt.

Alkalien und Alkalicarbonate zersetzen schon in der Kälte unter Abscheidung von Ferrioxyd und -phosphat.

In verdünnter Salzsäure lösen sich die Salze leicht mit der Farbe des Eisenchlorids. In verdünnter Salpetersäure lösen sie sich langsam, auch beim Erwärmen, die Lösung ist farblos. Gleichfalls farblos lösen sie sich in 25 %iger Phosphorsäure.

Wie oben schon angegeben, betrachten wir die Verbindungen als Salze komplexer Ferriphosphorsäuren. Einer Untersuchung steht leider ihre Schwerlöslichkeit in Wasser im Wege. Für diese Auffassung spricht folgendes: Fürs erste die Zusammensetzung der Verbindungen. Man kann ohne Änderung der Eigenschaften derselben das Natrium in den Diphosphatoferrisalzen durch Ammonium und Pyridin ersetzen. Da die Eigenschaften der phosphorsäurereicheren Natriumverbindung, welche wir oben als das Natriumsalz der Triphosphatoferrisäure bezeichnet haben, durchaus mit denen der Diphosphatoferrisäure übereinstimmen, kann wohl kein Zweifel darüber bestehen, daß auch sie hierher zu rechnen ist. Auf einen besonderen Komplex deutet sodann die blaßrote Farbe hin, welche in den Salzen zwar weniger hervortritt, aber sehr deutlich in den freien Säuren (siehe unten S. 344).

Endlich zeigt das Verhalten der Lösungen von Eisenoxyd und von Ferrisalzen in Phosphorsäure, aus welchen man die Verbindungen erhält, gegen Eisenreagenzien, daß in diesen Lösungen (und in den aus ihnen isolierten Salzen) Ferriphosphorsäurekomplexe vorhanden sind. Es wurde schon oben erwähnt, daß auf Zusatz von Kaliumjodid zu solchen Lösungen Jod nur ganz langsam und in spärlicher Menge ausgeschieden wird, ähnlich wie es bei dem Ferriacetatkomplex (siehe oben S. 340) der Fall ist. Zu einem Vergleich der

salzsauren mit den phosphorsauren Lösungen stellten wir einerseits eine Lösung von Eisenoxyd in Phosphorsäure und andererseits eine solche von Eisenchlorid in Salzsäure her, welche 1 % Eisen und äquivalente Mengen Säure enthielten. Versetzt man gleiche Volumina beider Lösungen mit gleichviel Rhodankalium, so wird die Chloridlösung undurchsichtig tiefrot, während die Phosphatlösung nur hellfeurig rot wird und durchsichtig bleibt. Auf Zusatz von Jodkalium wird die erstere tief dunkelrot, die letztere nur hell orangerot. Tanninlösung wird durch die Chloridlösung hellblaugrün gefärbt, während die Phosphatlösung damit eine weiße Fällung gibt. Dagegen ist die Reaktion mit Ferrocyankalium in beiden Fällen gleich.

Hiernach gehört dieser Phosphatoferrikomplex zu den beständigeren Komplexen des Eisens, denn andere Komplexe, z. B. der Hexaquokomplex, der in den wässerigen Lösungen der gewöhnlichen Ferrisalze vorhanden ist, werden viel leichter zersetzt, sie geben die bekannten Eisenreaktionen. Man bekommt daher den Phosphatoferrikomplex schon auf Zusatz von 25 %iger Phosphorsäure zu konzentrierten Lösungen der gewöhnlichen Ferrisalze. Andererseits ist er nicht so beständig, daß er nicht durch überschüssige Salzsäure und Salpetersäure, sowie durch Alkalien und Alkalicarbonate zersetzt würde.

Wie oben schon angegeben, hat Erlenmeyer[1] aus Lösungen von hydratischem Eisenoxyd in Phosphorsäure zwei saure Ferriphosphate in kristallisiertem Zustande dargestellt. Es sind die folgenden:

$$Fe_2O_3,\ 2P_2O_5,\ 8H_2O; \qquad Fe_2O_3,\ 3P_2O_5,\ 6H_2O.$$

Sie sind rosarot gefärbt und zwar das weniger saure intensiver als das andere.

Von diesen Verbindungen wird die phosphorsäurereichere durch kaltes Wasser unter Abscheidung schmutziggelber Körper zersetzt, während die phosphorsäureärmere, wie die von uns dargestellten alkalihaltigen Salze, kaum davon angegriffen wird. Heißes Wasser verwandelt beide in das unten S. 347 beschriebene alkalifreie Ferriphosphat.

Wir stehen nicht an, diese sauren Phosphate auf Grund ihrer Bildungsweise und Farbe als die Ferriphosphorsäuren anzusehen,

[1] *Ann. Chem.* **194** (1878), 187. — Vor Erlenmeyer hat schon Winckler ein kristallisiertes, saures Ferriphosphat dargestellt, das aber nicht einheitlich war, Gmelin-Kraut, 6. Aufl., III, S. 327.

die den von uns erhaltenen Verbindungen zugrunde liegen, und zwar ist das saure Phosphat

$$Fe_2O_3,\ 2P_2O_5,\ 8H_2O$$

die Diphosphatoferrisäure,

$$Fe(PO_4)_2H_3,\ 2.5H_2O,$$

und das saure Phosphat

$$Fe_2O_3,\ 3P_2O_5,\ 6H_2O$$

die Triphosphatoferrisäure,

$$Fe(PO_4)_3H_6.$$

Es bleibt noch die Frage zu erörtern, wie viel basisch die beiden Ferriphosphatosäuren sind. Der stöchiometrischen Zusammensetzung nach könnte die erstere Säure dreibasisch, die zweite sechsbasisch sein

$$Fe(PO_4)_2H_3; \qquad Fe(PO_4)_3H_6.$$

Wir haben nun weder von der Diphosphatoferrisäure, noch von der Triphosphatoferrisäure, auch bei gesteigertem Zusatz von Alkaliphosphat, Salze erhalten, welche mehr als 1 Atom Alkalimetall auf 1 Mol. der Säuren enthielten, so daß beide Säuren als einbasisch erscheinen. Ob sie aber wirklich nur einbasisch sind, geht daraus noch nicht hervor. Dies hat zur Folge, daß wir die genaue Zusammensetzung des Anions der Verbindungen nicht angeben können. Denn, wenn die Diphosphatoferrisäure dreibasisch ist, ist das von uns dargestellte Natriumsalz derselben ein saures Salz, welches folgendermaßen formuliert werden muß:

$$\left[Fe(PO_4)_2\right]^{H_2}_{Na}.H_2O.$$

Wenn aber die Säure einbasisch ist, kann man dem Salz auch folgende Formel zuschreiben:

$$[Fe(PO_4H)_2]Na.H_2O.$$

Ebenso ist es bei dem Natriumsalz der Triphosphatoferrisäure, für welches folgende drei Formulierungen möglich sind:

$$\left[Fe(PO_4)_3\right]^{H_5}_{Na}.H_2O; \quad \left[Fe(PO_4H)_3\right]^{H_2}_{Na}.H_2O; \quad \left[Fe^{(PO_4H_2)_2}_{(PO_4H)}\right]Na.H_2O.$$

Dagegen läßt sich die Frage, ob die Wassermoleküle zum Anion beider Säuren gehören, mit Nein beantworten, obgleich die Natriumsalze beider Säuren wasserhaltig sind, und dieses Wasser sehr fest gebunden ist (s. S. 346). Aber das Ammoniumsalz der

Diphosphatoferrisäure ist wasserfrei. Hieraus geht hervor, daß das Anion dieser Säure kein Wasser enthält, und daß das Wasser der wasserhaltigen Salze zum Kation gerechnet werden muß. Dies wird man auch ohne Bedenken für das Natriumsalz der Triphosphatoferrisäure annehmen dürfen.

Nach alledem ist man berechtigt, die Salze als Alkalisalze von Phosphatoferrisäuren, deren Anion wasserfrei ist, zu formulieren. Man kann aber nicht angeben, ob im Anion nur Reste PO_4 oder auch Reste PO_4H, bezw. PO_4H_2 enthalten sind.

Wir schreiben die Salze vorläufig folgendermaßen:

$$\left[Fe(PO_4)_2\right]^{H_2}_{Na}.H_2O; \qquad \left[Fe(PO_4)_3\right]^{H_5}_{Na}.H_2O.$$

Das Wasser der wasserhaltigen Salze ist ziemlich fest gebunden. Im Vakuum über Schwefelsäure verliert keines der Salze Wasser. Erhitzt man das Natriumsalz der Diphosphatoferrisäure, das 1 Mol. Wasser enthält, so beginnt bei 120° Wasser sich zu verflüchtigen, aber auch bei langem Erhitzen auf diese Temperatur entweicht nicht so viel Wasser als 1 Mol. entspricht. Dies geschieht erst bei längerem Erhitzen auf etwa 190°. Steigert man die Temperatur über 200°, so entweicht abermals Wasser, indem die Hydroxylgruppen der Phosphorsäurereste Anhydrisierung erleiden.

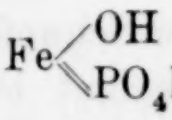
Das Natriumsalz der Triphosphatoferrisäure mit 1 Mol. Wasser verliert bei 36stündigem Erhitzen auf 165° die diesem Mol. entsprechende Menge Wasser, aber schon bei 175° entweicht ein zweites Mol. Wasser unter Anhydrisierung der Phosphorsäurereste. Beim Erhitzen auf etwa 220° beobachtet man dagegen nur noch einen geringen Wasserverlust, eine weitere Anhydrisierung findet also bei dieser Temperatur nur in geringem Maße statt.

Als wir in der Absicht, ammoniumreichere Salze der Ferriphosphorsäuren darzustellen, zu den Phosphorsäure-Eisenchloridlösungen sehr viel Ammoniumchlorid hinzufügten (s. im exper. Teil S. 360) und 24 Stunden lang erhitzten, erhielten wir das Ammoniumsalz einer Ferriphosphatosäure, die ganz anders zusammengesetzt sein muß, als die beiden im obigen beschriebenen. Von diesem Ammoniumsalz sagten wir oben Seite 341, daß wir seine Konstitution nicht mit Sicherheit ermitteln konnten. In dem Salz verhalten sich $Fe : PO_4 : NH_3 = 2 : 2 : 1$; rein stöchiometrisch ausgedrückt kommt ihm folgende Zusammensetzung zu:

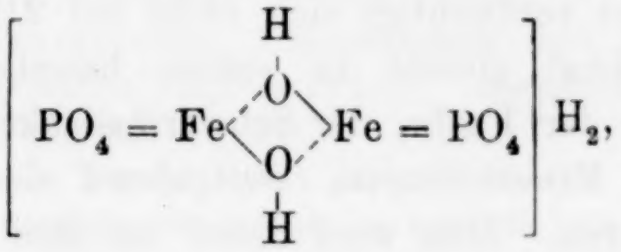
$$2\,FePO_4.NH_3.4\,H_2O.$$

Es ist kristallinisch wie die oben beschriebenen, besitzt aber im Gegensatz zu diesen eine gelblich grüne Farbe. In Wasser ist es wie jene sehr schwer löslich. Von Salzsäure wird es schwerer angegriffen, als die Alkalisalze der anderen Säuren und, was besonders hervorzuheben ist, widersteht es kochender Salpetersäure längere Zeit.

Man kann auch diese Verbindung als Salz einer Ferriphosphorsäure ansehen, indem man annimmt, das jedes Eisenatom noch eine freie Hydroxylgruppe besitzt:



Zwei dieser Moleküle können sich folgendermaßen zu einem Komplex vereinigen



wodurch eine zweibasische Säure entsteht, deren primäres Ammoniumsalz die Verbindung wäre. Die Hydroxylgruppen fungieren dann als Ol-Gruppen im Sinne WERNERS, wie dies bei den mehrkernigen Kobalt(Chrom)-Ammoniakverbindungen und bei basischen Salzen häufig der Fall ist.

Es ist aber auch möglich, daß der Verbindung eine ganz andere Konstitution zukommt.

B. Alkalifreie Verbindungen.

Bei Versuchen, ein dem zuletzt beschriebenen, gelbgrünen Ammoniumsalz entsprechendes Kaliumsalz durch Erhitzen von Eisenchloridlösung mit Phosphorsäure und Kaliumchlorid darzustellen, erhielten wir einen alkalifreien, blaßrosa gefärbten, pulverförmig kristallinischen Körper von der Zusammensetzung eines normalen Ferriphosphats mit 2.5 Mol. Wasser:

$$FePO_4.2.5\,H_2O.$$

Später fanden wir, daß man denselben Körper auch durch Erhitzen von Eisenchloridlösung mit Phosphorsäure allein oder mit primärem Kaliumphosphat bekommt. Dieses Phosphat hatte schon ERLENMEYER beim Kochen der beiden Ferriphosphorsäuren mit Wasser (siehe oben S. 344) und aus einer Lösung von hydratischem

Eisenoxyd in Phosphorsäure erhalten. Aber da er in den so dargestellten Salzen zu wenig Eisenoxyd und zu viel Phosphorsäure gefunden hatte, berechnete er nur 2 Mol. Wasser. Andererseits stimmt das von ihm gefundene Wasser besser für 2.5 Mol., welcher Wassergehalt auch aus den Analysen der von uns dargestellten ganz reinen Salze hervorgeht.

Die Verbindung verhält sich Salzsäure und Salpetersäure gegenüber ganz ähnlich wie das gelbgrüne, zuletzt beschriebene Ammoniumsalz. Die Wassermoleküle sind auch in diesem Salze ziemlich fest gebunden, im Vakuum über Schwefelsäure entweicht kein Wasser. Erhitzt man das Salz, so beginnt bei 110° Wasser sich zu verflüchtigen; bei etwa 120° ist der Wasserverlust größer und bei Steigerung der Temperatur auf etwa 175° entweichen rund $^9/_{10}$ des Wassers; der Rest verflüchtigt sich nicht bei 210°.

Dieses Phosphat gleicht in seinen hauptsächlichsten Eigenschaften, nämlich der Farbe, der Schwerlöslichkeit in Wasser, dem Verhalten gegen Mineralsäuren, weitgehend den Alkalisalzen der Phosphatoferrisäuren. Man wird daher bei ihm auch an eine ähnliche Konstitution denken können und es von einer Phosphatoferrisäure abzuleiten suchen. Wenn man seine Formel verdoppelt, kann man dieses Phosphat als das Ferrisalz einer Diphosphatoferrisäure formulieren:

$$[Fe(PO_4)_2]Fe.5H_2O.$$

Wir betrachten aber diese Auffassung des Salzes nur als eine Möglichkeit. Seine Unlöslichkeit in Wasser steht der Erforschung der Konstitution im Wege. Vielleicht ist das Mineral Strengit, welches sich von der in Rede stehenden Verbindung nur durch einen etwas anderen Wassergehalt unterscheidet — seine Formel ist $FePO_4.2H_2O$ —, auch hierher zu rechnen. Der Strengit ist pfirsichblüt- bis hyazintrot.

Dem durch Fällung von Ferrisalzlösungen mit sekundärem Natriumphosphat entstehenden gelblich-grünlich-weißen Ferriphosphat wird gewöhnlich die Formel

$$FePO_4.xH_2O$$

zugeschrieben. Hiernach wäre seine Zusammensetzung, abgesehen vom Wasser, identisch mit derjenigen des obigen rosaroten Phosphats. Die Angabe dieser Zusammensetzung stammt von Rammelsberg und Wittstein.[1] Wir fanden, daß die durch Fällung von

[1] Gmelin-Kraut, 6. Aufl., 3. Bd. S. 327.

Ferrisalzen mit sekundärem und primärem Alkaliphosphat zu erhaltenden gelblich-weißen Phosphate in ihrer Zusammensetzung wechseln, daß sie aber meistens alkalihaltig und außerdem phosphorsäurereicher sind, als das normale Phosphat. Daran änderte sich auch nichts, als wir einige Niederschläge in der Fällungsflüssigkeit erhitzten. Aus der folgenden Tabelle ist die Zusammensetzung einiger durch Alkaliphosphate gefällten Ferriphosphate ersichtlich.

	Eisenchlorid Mol.	Alkaliphosphat Mol.	erhaltenes Ferriphosphat Fe : PO_4 : Alkali
a)	1	$5(PO_4(NH_4)H_2)$	1 : 1.49 : 0.17 NH_3
b)	1	$3(PO_4KH_2)$	1 : 1.26 : 0.03 K
*c)	1	$1(PO_4Na_2H.12H_2O)$	1 : 1.19
*d)[1]	1	$1(PO_4Na_2H.12H_2O)$	1 : 1.07
e)	1	$2(PO_4Na_2H.12H_2O)$	1 : 1.31 : 0.32 Na
*f)[1]	1	$2(PO_4Na_2H.12H_2O)$	1 : 1.31

*g) Ein aus Ferriacetat, Phosphorsäure und Natriumacetat (Fe : PO_4H_3 : $CH_3COONa.3H_2O$ = 1 : 1 : 5) dargestelltes Ferriphosphat zeigte das Verhältnis Fe : PO_4 = 1 : 1.15.

*h) Ein käufliches Ferriphosphat (von E. Merck in Darmstadt) war auch kein normales Phosphat, es verhielt sich in ihm Fe : PO_4 = 1 : 1.23.

Alle diese Phosphate unterscheiden sich von den bisher beschriebenen dadurch, daß sie in verdünnten Mineralsäuren spielend leicht löslich sind. Sie sind mehr oder weniger gelblichweiß, zuweilen mit einen Stich ins blaßgrünliche. Eine ähnliche Farbe tritt nur bei einem der von uns beobachteten Alkaliferriphosphate auf, nämlich bei dem gelbgrünen, basischen Ammonium-Ferriphosphat der Formel $2PO_4Fe.NH_3.4H_2O$ (siehe oben S. 346). Aber diese Verbindung hat einen deutlichen Stich ins grünliche und außerdem wird sie von heißer Salpetersäure fast nicht angegriffen. Wir möchten daher diese Farbähnlichkeit nicht auf eine analoge Konstitution zurückführen, sondern wir sind vielmehr der Ansicht, daß die gelblichweißen Fällungen Phosphate von Aquoferribasen vorstellen.

II. Über Salze von Sulfatoferrisäuren.

Die Existenz der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Alkalisalze von Phosphatoferrisäuren veranlaßte uns, nach

[1] Diese Phosphate wurden 24 Stunden in der Fällungsflüssigkeit auf dem Wasserbade erhitzt.

* In diesen Salzen wurde das Alkali nicht bestimmt.

analogen Verbindungen der Schwefelsäure zu suchen. In der Literatur fanden wir hierüber zwei Angaben. Erstens haben GRIMM und RAMDOHR[1] durch Erhitzen von Kaliumferrocyanid mit konzentrierter Schwefelsäure weiße, perlglänzende Blättchen erhalten von der annähernden Zusammensetzung

$$2Fe_2O_3,\ 8SO_3,\ K_2O,\ H_2O.$$

Zweitens hat RECOURA[2] durch Einwirkung von Schwefelsäure auf eine wässerige Lösung von Ferrisulfat ein saures Ferrisulfat der Formel

$$Fe(SO_4)_2H.4H_2O$$

dargestellt, von welchem er nachweist, daß es eine Ferrischwefelsäure vorstellt. Hiernach waren Alkalisalze von Sulfatoferrisäuren nicht mit Sicherheit bekannt. Es ist allerdings wahrscheinlich, daß das Salz von GRIMM und RAMDOHR hierher zu rechnen ist, von einer solchen Auffassung desselben wird weiter unten (S. 352) die Rede sein.

Wir haben gefunden, daß man leicht Alkalisalze zweier Sulfatoferrisäuren darstellen kann, indem man wie bei der Bereitung der Alkalisalze der Phosphatoferrisäuren verfährt. Man erhitzt eine Lösung von Ferrisulfat oder Eisenchlorid und Alkalisulfat in verdünnter Schwefelsäure längere Zeit auf dem Wasserbade.[3] Hierbei scheiden sich die Salze in Form von glänzenden, weißlichen Blättchen bzw. Prismen in guter Ausbeute ab.

Wir erhielten mehrere Salze einer Disulfatoferrisäure und ein Natriumsalz einer Trisulfatoferrisäure:

$[Fe(SO_4)_2]K.H_2O$, Kaliumdisulfatoferriat,
$[Fe(SO_4)_2]NH_4$, Ammoniumdisulfatoferriat,
$[Fe(SO_4)_2]H.C_5H_5N.2H_2O$, Pyridindisulfatoferriat,
$[Fe(SO_4)_3]Na_3.3H_2O$, Trinatriumtrisulfatoferriat.

Daß den Salzen diese Konstitution zukommt, geht aus folgendem hervor. Was die Salze der Disulfatoferrisäure betrifft, so kann man sie sich aus den entsprechenden Alaunen durch völligen oder beinahe völligen Wasseraustritt entstanden denken. Sie könnten

[1] *Ann. Pharm.* **98** (1856), 127.

[2] *Compt. rend.* **137** (1903), 118, 189.

[3] Am einfachsten ist die Darstellung des Ammoniumsalzes der Disulfatoferrisäure: Man erhitzt eine Lösung von Ferriammoniumsulfat mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit (siehe unten S. 363).

also wasserfreie oder sehr wasserarme Alaune vorstellen. Die Alaune sind jedoch Sulfate von Hexaquobasen, allerdings mit Doppelmolekülen Wasser. Es ist nun eine allgemeine, zuerst von WERNER klar erkannte Tatsache, daß wenn aus komplexen Ammoniak- oder Aquokationen Ammoniak- oder Wassermoleküle austreten, negative Säurereste, die sich zuvor in indirekter Bindung als Anionen befunden haben, in das Kation einrücken, wobei eine Säure entstehen kann. Wenn dies z. B. beim Eisenammoniakalaun geschieht, muß sich das Ammoniumsalz einer Disulfatoferrisäure bilden:

$$\left[Fe(H_4O_2)_6\right]\begin{matrix}SO_4\\SO_4NH_4\end{matrix} = [Fe(SO_4)_2]NH_4 + 12H_2O.$$

Diese Folgerung aus der Theorie wird durch das Verhalten der Verbindungen bestätigt. Während die Eisenalaune in kaltem Wasser schnell und leicht löslich sind, lösen sich die Alkalisalze der Sulfatoferrisäuren darin nur sehr langsam im Laufe von Tagen.[1]

Erhitzt man die Salze mit Wasser, so färben sie sich gelb und es findet ziemlich rasch die Abscheidung von hydratischem Eisenoxyd statt. Dagegen löst sich der Eisenammoniakalaun beim Erwärmen mit Wasser zunächst und erst beim Erhitzen der Lösung tritt Abscheidung von hydratischem Ferrioxyd ein.

Wir hatten gehofft, durch Bestimmung der Leitfähigkeit der in Wasser von 0° hergestellten Lösung eines der Salze der Disulfatosäure sogleich nach ihrer Bereitung nachweisen zu können, daß diese Lösung verschieden sei von einer solchen des Eisenammoniumalauns. Außerdem wäre es möglich gewesen, daß die Leitfähigkeit mit der Zeit zugenommen hätte infolge allmählichen Überganges der Disulfatoferrisäure in Alaun durch Hydratisierung. Es zeigte sich aber, daß sich die Salze, auch nur in einer Konzentration von etwa $^1/_{125}$-mol.-norm. Lösung, in dem eiskalten Wasser trotz fortgesetzten Schüttelns erst nach Tagen lösten. Sodann war die Farbe der so entstandenen Lösungen identisch mit derjenigen des Eisenammoniumalauns in der entsprechenden Konzentration. Aber auch die Leitfähigkeit beider Lösungen war annähernd gleich, sie betrug z. B. beim Eisenammoniumalaun in $^1/_{117}$-mol.-norm.-Lösung 172, beim Kaliumsalz der Disulfatoferrisäure in $^1/_{129{\cdot}8}$-mol.-

[1] Als wir Eisenammoniumalaun ins Vakuum über Schwefelsäure legten, verlor er im Laufe von 4 Monaten rund 10 Mol. Wasser, das Verwitterungsprodukt enthielt also noch 2 Mol. Wasser. Es bildete ein feines, gelbliches Pulver. Dieses löste sich leicht in Wasser (siehe unten S. 364).

norm. Lösung 182.2. Endlich nahm die Leitfähigkeit mit der Zeit durchaus nicht zu. Hieraus geht hervor, daß die Salze der Sulfatoferrisäuren als solche so gut wie unlöslich im Wasser sind, und daß beim Lösungsvorgang sich der betreffende Alaun bildet. Dies ergibt sich auch daraus, daß die Lösungen beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur die charakteristischen Kristalle der Alaune liefern.

Über die Zusammensetzung der Anionen der Salze der beiden Sulfatoferrisäuren kann ein Zweifel, wie bei den Phosphatoferrisäuren (S. 345), nicht bestehen, da die Salze beider Säuren Neutralsalze vorstellen:

$$[Fe(SO_4)_2]-; \quad [Fe(SO_4)_3]\equiv$$

Daß zum Anion der Salze der Disulfatosäure kein Wasser gehört, obgleich einige Salze wasserhaltig sind, geht daraus hervor, daß das Ammoniumsalz wasserfrei ist. Hiernach muß auch das Anion der freien Disulfatoferrisäure,

$$[Fe(SO_4)_2]H.4H_2O,$$

welche Recoura (siehe S. 350) dargestellt hat, wasserfrei sein, und die Wassermoleküle müssen zum Kation gerechnet werden.

Hieraus darf man wohl den Schluß ziehen, daß auch das Anion der Trisulfatoferrisäure, obwohl das Natriumsalz 3 Mol. Wasser enthält, wasserfrei ist. Zudem sind die Anionen der entsprechenden Ferri- und Chromi-alkali-oxalate auch wasserfrei.

Das oben S. 350 erwähnte, von Grimm und Ramdohr dargestellte Sulfat der Formel

$$2Fe_2O_3,\ 8SO_3,\ K_2O,\ H_2O$$

kann als ein saures Kaliumsalz der Disulfatoferrisäure aufgefaßt werden:

$$\left[Fe(SO_4)_2\right]_2^{K}_{H}.$$

Das gewöhnliche Ferrisulfat, welches man bei langem Stehen einer konzentrierten, wässerigen Ferrisulfatlösung als weiße Masse bekommt, enthält rund 6 Mol. Wasser. Wegen dieses Wassergehaltes und wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser möchten wir es, entsprechend den gelblichweißen Ferriphosphaten (siehe S. 348), als Sulfat einer Aquoferribase und nicht als Ferrisalz einer Ferrisulfatosäure ansehen.

Schließlich wollen wir nicht unterlassen, auf den Parallelismus zwischen der Disulfato- und Diphosphato-Ferrisäure einerseits und der Trisulfato- und Triphosphato-Ferrisäure andererseits hinzuweisen.

III. Über das Natriumsalz einer Perchlorato-ferrisäure und über Ferriperchlorat.

Von den höchsten, 4 Atome Sauerstoff enthaltenden Säuren der drei im periodischen System nebeneinander stehenden Elemente Phosphor, Schwefel und Chlor, nämlich der Phosphorsäure, der Schwefelsäure und der Überchlorsäure, hatten sich, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, zwei als zur Bildung von komplexen Ferrisäuren befähigt erwiesen. Wir untersuchten nun auch noch die dritte, die Überchlorsäure, in dieser Hinsicht und fanden, daß sie ein Natrium-tetraperchlorato-ferriat zu bilden imstande ist:

$$[Fe(ClO_4)_4]Na.6H_2O.$$

Das Salz scheidet sich aus Lösungen von Ferrioxyd und Natriumperchlorat in wässeriger Überchlorsäure über Schwefelsäure in Form von sehr großen, dickplattigen, schwach rosa gefärbten, sehr hygroskopischen Kristallen aus. Man kann es unzersetzt aus Wasser umkristallisieren.

Da das Ferriperchlorat selbst bis jetzt nicht bekannt war, haben wir auch dieses dargestellt. Es kommt ihm die Zusammensetzung zu

$$Fe(ClO_4)_3.6H_2O.$$

Hiernach ist es zweifellos ein Hexaquosalz:

$$[Fe(H_2O)_6](ClO_4)_3.$$

Es bildet schwach rosa gefärbte, schlecht ausgebildete, sehr hygroskopische Kristalle.

Aus der Untersuchung geht hervor, daß sowohl die Überchlorsäure, wie die Schwefelsäure und die Phosphorsäure mit Eisen komplexe Säuren zu bilden vermögen, es ist daher der Schluß wohl berechtigt, daß auch die vierte hierhergehörige Säure, die Kieselsäure, mit Eisen analoge Verbindungen einzugehen vermag, und daß manche Ferri-(Aluminium-)Alkalisilikate als Salze solcher Ferri-, bzw. Aluminium-Kieselsäuren anzusehen sind, wie dies auch schon früher geschah.

Experimenteller Teil.

I. Über Salze von Phosphato-ferrisäuren.

A. Alkalihaltige Verbindungen.

1. Natriumdiphosphato-ferriat,

$$\left[Fe(PO_4)_2\right]^{H_2}_{Na}.1,\ \text{bzw.}\ 3H_2O.$$

Wie oben im allgemeinen Teil (S. 341) angegeben, gingen wir bei der Darstellung der Salze entweder vom Eisenchlorid oder vom hydratischen Eisenoxyd aus. Das letztere verwendeten wir in zwei Formen: Bei den ersten Versuchen wurde das aus Eisenchloridlösung mit Ammoniak kalt gefällte, hydratische Eisenoxyd nach dem Auswaschen abgesaugt und als mäßig dicker Brei mit 4—6% Eisen verwendet; dieses Oxyd ist im folgenden als Eisenoxyd A bezeichnet. Später wurde das gut ausgewaschene und auf einer Nutsche abgesaugte, hydratische Eisenoxyd auf Tonteller aufgestrichen, auf denen man es an der Luft so lange trocknen ließ, bis es zu einem feinen Pulver zerrieben werden konnte. So enthielt es ungefähr 45—50% Eisen (im folgenden Eisenoxyd B).

a) Zur Darstellung des in der Überschrift genannten Natriumsalzes mit 1 Mol. H_2O lösten wir 3.4 g Eisenoxyd B mit 49.4% Eisen in 83 g 85%iger Phosphorsäure, fügten 96 g 10%iger Natronlauge ($Fe : PO_4H_3 : NaOH = 1 : 24 : 8$) hinzu und erhitzten die Lösung 3 Tage lang auf dem Wasserbade in einem mit einer Glaskugel lose verschlossenen Erlenmeyerkolben. In dieser Zeit scheidet sich aus der violetten, völlig klaren Lösung das Salz, teils als kristallinisches Pulver, teils in Form von Krusten ab. Man wäscht es mit kaltem Wasser gründlich aus und trocknet es über Schwefelsäure.

Das schwach rosa gefärbte Salz bildet bei mikroskopischer Betrachtung sechsseitige Säulchen.

b) Zur Darstellung des Salzes mit $3H_2O$ lösten wir 22 g Eisenoxyd A mit 6.3% Eisen in 35 g 85%iger Phosphorsäure, fügten 8 g Natriumhydroxyd in möglichst wenig Wasser gelöst hinzu ($Fe : PO_4H_3 : NaOH = 1 : 12 : 8$) und ließen diese Lösung in einem verschlossenen Kolben mindestens 6 Monate lang stehen. Das auskristallisierte Salz wird wie bei a) angegeben behandelt.

Blaßviolettes kristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop kurze Säulchen.

Analysen.

Bei dieser Arbeit waren sehr viele Bestimmungen der Phosphorsäure zu machen. Um rasch den annähernden Phosphorsäuregehalt eines Salzes zu erfahren, titrierten wir bei den orientierenden Versuchen die Phosphorsäure nach dem Verfahren von A. Grete[1] in salpetersaurer Lösung mit Molybdänlösung unter Zusatz von Leim. Die definitiven Phosphorsäurebestimmungen wurden jedoch gewichtsanalytisch nach der Molybdänmethode ausgeführt.

Das Eisen wurde durch Erhitzen der Verbindungen mit Salzsäure und Jodkalium und Titration des in Jodkaliumlösung aufgefangenen Jods bestimmt. Die Einzelheiten s. *Z. anorg. Chem.* **80** (1913), 427.

Zur Bestimmung des Alkalis wurde die Phosphorsäure mit Eisen in bekannter Weise beseitigt usw.

a) 1.1558 g Subst.: 40.94 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$. — 0.4212 g Subst.: 0.3250 g $Mg_2P_2O_7$. — 1.2092 g Subst.: 0.2968 g Na_2SO_4.

$Fe(PO_4)_2H_2Na.H_2O$ (289.0).

Ber.:	Fe	19.34 %	PO_4	65.75 %	Na	7.98 %
Gef.:	Fe	19.8	PO_4	65.86	Na	7.96

b) 0.6458 g Subst.: 19.70 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$. — 0.4180 g Subst.: 0.2868 g $Mg_2P_2O_7$. — 1.2686 g Subst.: 0.2760 g Na_2SO_4.

$Fe(PO_4)_2H_2Na.3H_2O$ (325.0).

Ber.:	Fe	17.19 %	PO_4	58.46 %	Na	7.09 %
Gef.:	Fe	17.04	PO_4	58.56	Na	7.07

Wasserverlust des Salzes mit $1H_2O$ beim Erhitzen.

1.2333 g Salz.

Temperatur in °	Zeit d. Erhitzens in Stdn.	Verflüchtigtes Wasser g	%	Mol. auf 1 Mol. Salz
120	20	0.030	2.43	0.39
165	36	0.032	2.59	0.42
185	24	0.008	0.65	0.10
212	24	0.042	3.40	0.55
220	24	0.022	1.78	0.29
		0.9646 g Salz.		
190	48	0.0658	6.82	1.09
230	24	0.0194	2.01	0.32

Für 1 Mol. H_2O sind 6.23 % berechnet. Beim ersten Versuch hatten sich bei 185° im ganzen 5.67 % = 0.91 Mol. H_2O verflüchtigt, beim zweiten bei 190° 6.82 % = 1.09 Mol. Etwa bei dieser Temperatur verflüchtigt sich demnach 1 Mol. Wasser.

2. Ammoniumdiphosphato-ferriat,

$$\left[Fe(PO_4)_2\right]^{H_2}_{NH_4}.$$

a) Wir lösten 22.0 g Eisenoxyd A mit 5.1 % Eisen in 28 g 85 %iger Phosphorsäure, fügten 13.6 g 10 %iges Ammoniak hinzu

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3106.

($Fe : PO_4H_3 : NH_3 = 1 : 12 : 4$) und erhitzten mindestens 20 Stunden auf dem Wasserbade. Das ausgeschiedene Salz wird mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Blaß rosarotes, kristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop sechsseitige, nach dem einen Ende sich verjüngende Säulen mit aufgesetzter Pyramide, deren Spitze abgeschnitten ist.

b) Dasselbe Salz erhält man, wenn man mehr Ammoniak zusetzt, und zwar bei obigen Mengen Eisen und Phosphorsäure 34 g 10%iges Ammoniak ($Fe : NH_3 = 1 : 20$).

Analysen.

a) 0.6644 g Subst.: 24.70 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$. — 0.2960 Subst.: 0.2492 g $Mg_2P_2O_7$. — 1.6804 g Subst.: 56.73 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl. — 0.7722 g Subst.: 28.86 ccm $^1/_{10}$-norm. $S_2O_3Na_2$. — 1.3298 g Subst.: 47.0 ccm $^1/_{10}$-norm HCl.

b) 0.6380 g Subst.: 23.14 ccm $^1/_{10}$-norm. $S_2O_3Na_2$. — 0.9738 g Subst.: 33.82 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl.

$$\left[Fe(PO_4)_2\right]^{H_2}_{NH_4} \quad (266.0).$$

Ber.:		Fe	21.00%	PO_4	71.46%	NH_3	6.40%
Gef.:	a)	Fe	20.76	PO_4	71.83	NH_3	5.7
		Fe	20.87		—	NH_3	6.0
	b)	Fe	20.3		—	NH_3	5.9

3. Saures Ammoniumdiphosphato-ferriat, $([Fe(PO_4)_2]H_3)_3NH_3 . 7H_2O$.

Dieses Salz kann man sowohl in der Hitze als bei gewöhnlicher Temperatur darstellen.

I. In der Hitze bereitete Salze.

a) Wir lösten 3.4 g Eisenoxyd B mit 49.4% Eisen in 20.8 g 85%iger Phosphorsäure, fügten 5.1 g 10%iges Ammoniak hinzu ($Fe : PO_4H_3 : NH_3 = 1 : 6 : 1$), verdünnten auf 50 ccm und erhitzten 20 Stunden auf dem Wasserbade.

Blaß rosarotes, kristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop gerade abgeschnittene, sechsseitige Pyramiden.

b) Es wurden 35.4 g Eisenoxyd A mit 6.3% Eisen in 55.4 g 85%iger Phosphorsäure gelöst und 1.7 g 10%iges Ammoniak hinzugefügt ($Fe : PO_4H_3 : NH_3 = 1 : 12 : 0.25$). Nach dem Verdünnen mit Wasser auf 100 ccm wurde mindestens 20 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

Der blaßrote Körper bildet unter dem Mikroskop feine lange Nadeln.

Analysen.

a) 1.6348 g Subst.: 55.22 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$. — 0.1478 g Subst.: 0.1115 g $Mg_2P_2O_7$. — 1.2738 g Subst.: 16.64 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl.

b) 0.6457 g Subst.: 21.34 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$. — 0.3098 g Subst.: 0.2322 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.8380 g Subst.: 7.9 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl.

II. Bei gewöhnlicher Temperatur dargestellte Salze. Die folgende Tabelle gibt über die Zusammensetzung der Lösungen Aufschluß, aus denen bei mindestens 6monatlichem Stehen das Salz sich ausscheidet.

	Eisenchloridlösung mit 10% Fe	85%ige Phosphorsäure	Ammoniumchlorid	Fe : PO_4H_3 : NH_4Cl
	g	g	g	
c)	56	35	21.4	1 : 3 : 4
d)	56	35	53.5	1 : 3 : 10
e)	28	57.7	53.5	1 : 10 : 20

Sämtliche Lösungen wurden mit Wasser auf 210 g verdünnt und in lose verschlossenen Erlenmeyerkolben 7 Monate lang stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich der Körper in blaßroten Krusten abgeschieden. Er wurde mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Die Salze bilden unter dem Mikroskop vorwiegend gerade abgeschnittene Pyramiden, seltener sechsseitige Säulen.

Analysen.

c) 1.2376 g Subst.: 41.66 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$. — 1.6300 g Subst.: 18.0 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl.

d) 1. 0.8306 g Subst.: 27.25 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$. — 0.3016 g Subst.: 0.2254 $Mg_2P_2O_7$. — 1.7686 g Subst.: 19.76 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl.

d) 2. 0.4524 g Subst.: 15.45 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$. — 1.0982 g Subst.: 11.76 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl.

e) 1.1232 g Subst.: 37.25 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$. — 0.2676 g Subst.: 0.2031 g $Mg_2P_2O_7$. — 1.4988 g Subst.: 17.2 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl.

$([Fe(PO_4)_2]H_3)_3NH_3.7H_2O$ (890.0).

Ber.:		Fe	18.83%	PO_4	64.07%	NH_3	1.91%
Gef.:	a)	Fe	18.87	PO_4	64.36	NH_3	2.22
	b)	Fe	18.47	PO_4	63.95	NH_3	1.61
	c)	Fe	18.80	PO_4	—	NH_3	1.88
	d) 1.	Fe	18.32	PO_4	63.78	NH_3	1.90
	d) 2.	Fe	19.07	PO_4	—	NH_3	1.82
	e)	Fe	18.54	PO_4	64.8	NH_3	1.95

4. Pyridinsalz der Diphosphatoferrisäure.

Dieses Salz scheidet sich aus einer Lösung von 17.7 g Eisenoxyd A mit 6.3% Fe in 27.7 g 85%iger Phosphorsäure und 12.6 g Pyridin ($Fe : PO_4H_3 : Pyr = 1 : 12 : 8$) im Laufe von sechs Monaten bei gewöhnlicher Temperatur aus.

Weißes Pulver, unter dem Mikroskop sehr kleine Stäbchen.

Analysen.

0.9068 g Subst.: 23.73 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$. — 0.2096 g Subst.: 0.1265 g $P_2O_7Mg_2$. — 1.5152 g Subst.: 41.22 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl.[1]

0.9604 g Subst.: 25.98 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$. — 0.3016 g Subst.: 0.1821 g $P_2O_7Mg_2$. — 1.5726 g Subst.: 42.9 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl.[1]

$[Fe(PO_4)_2]H_3.C_5H_5N.2.5\,H_2O$(373.0).

Ber.:	Fe	14.97%	PO_4	50.96%	C_5H_5N	21.20%
Gef.:	Fe	14.62	PO_4	51.47	C_5H_5N	21.51
	Fe	15.11	PO_4	51.53	C_5H_5N	21.56

5. Natriumtriphosphatoferriat,

$$\left[Fe(PO_4)_3\right]^{H_5}_{Na}.H_2O.$$

Während man das Natriumsalz der Diphosphatoferrisäure wie o. S. 354 angegeben, aus Lösungen von hydratischem Eisenoxyd in Phosphorsäure auf Zusatz von Natriumhydroxyd erhält, scheidet sich aus Lösungen von Eisenchlorid, Phosphorsäure und sekundären Natriumphosphat, bzw. Natriumchlorid, das Natriumtriphosphatoferriat aus.

a) Man löst 53.7 g Dinatriumphosphat ($Na_2HPO_4.12H_2O$) in etwa 100 g Wasser, fügt 51.9 g 85%ige Phosphorsäure, 56.0 g Eisenchloridlösung (mit 10% Eisen) hinzu ($Fe:PO_4H_3:Na_2HPO_4.12H_2O = 1:4.5:1.5$) und erhitzt mindestens 24 Stunden auf dem Wasserbade. Hierbei scheidet sich das Salz aus.

b) Man erhält das Salz aber auch bei anderen Mengen der Komponenten, z. B. beim Verhältnis 1 : 11 : 1 [28 g Eisenchloridlösung, 63.4 g Phosphorsäure (von 85%), 17.9 g $PO_4Na_2H.12H_2O$].

c) Eine Lösung von 23.4 g Natriumchlorid in 100 g Wasser wird mit 70 g 85%iger Phosphorsäure und mit 56 g Eisenchloridlösung (mit 10% Eisen) ($Fe:PO_4H_3:NaCl = 1:6:4$) versetzt und mindestens 24 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

Die Salze werden mit Wasser gründlich gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Das Natriumtriphosphatoferriat bildet ein ganz schwach blaßrotes, kristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop teils schmale Täfelchen, teils säulenförmige Kristalle.

Analysen.

	Substanz g	$^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$ ccm	Substanz g	$Mg_2P_2O_7$ g	Substanz g	Na_2SO_4 g
a)	1.0444	26.87	0.4458	0.3818	1.3062	0.2226
	0.5142	13.65	0.4305	0.3692	0.5767	0.1066
b)	0.9136	23.43	0.4442	0.3802	1.1132	0.2060
c)	1.3276	33.40	0.6492	0.5594	1.1472	0.2058

[1] Pyridinbestimmung; s. *Z. anorg. Chem.* **80** (1913), 428.

$Fe(PO_4)_3H_5Na.H_2O$ (387.0).

Ber.:		Fe	14.43 %	PO_4	73.68 %	Na	5.94 %
Gef.:	a)	Fe	14.38	PO_4	73.1	Na	5.52
		Fe	14.83	PO_4	73.2	Na	5.99
	b)	Fe	14.32	PO_4	73.05	Na	6.00
	c)	Fe	14.06	PO_4	73.5	Na	5.82

Wasserverlust des Salzes beim Erhitzen.

2.3722 g Salz.

Temp. in °	Zeit des Erhitzens in Stdn.	Verflüchtigtes Wasser g	%	Mol. auf 1 Mol. Salz
120	20	0.0052	0.22	0.047
165	36	0.112	4.72	1.01
185	24	0.1392	5.86	1.26
212	24	0.012	0.51	0.11
220	48	0.0202	0.85	0.18
		1.0190 g Salz.		
175	48	0.0946	9.28	2.0
195	20	0.005	0.49	0.10

Für 1 Mol. H_2O sind 4.65 % berechnet; diese Menge verflüchtigt sich bei etwa 165°, aber schon bei 175° entweicht ein zweites Mol. H_2O. Bei weiterer Steigerung der Temperatur findet nur ein geringer Wasserverlust statt.

6. Ammoniumsalz der Di- und Triphosphatoferrisäure, $3[Fe(PO_4)_2]H_3 + [Fe(PO_4)_3]H_6 + 1.5NH_3 + 10H_2O$.

Dieses Salz scheidet sich aus Lösungen, deren Zusammensetzung in der nachfolgenden Tabelle angegeben ist, im Laufe von etwa 6 Monaten aus.

	Eisenoxyd A	85 %ige Phosphorsäure	10 %iges Ammoniak	Fe : PO_4H_3 : NH_3
	g	g	g	
a)	22	14	0.85	1 : 6 : 0.25
b)	22	14	1.7	1 : 6 : 0.5
c)	22	14	3.4	1 : 6 : 1
	mit 6.3 % Fe			
d)	22	35	1.1	1 : 12 : 0.25
e)	22	35	2.1	1 : 12 : 0.5
f)	22	35	4.25	1 : 12 : 1
g)	22	35	8.50	1 : 12 : 2
h)	22	35	17.0	1 : 12 : 4

Die Lösungen wurden mit Wasser auf 50 g verdünnt und in lose verschlossenen Erlenmeyerkolben sich selbst überlassen, wobei sich die Salze allmählich in harten Krusten abschieden. Diese werden verrieben, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Blaß rosarotes, kristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop sehr gut ausgebildete, gerade abgeschnittene, sechsseitige Säulen.

Analysen.

	Substanz g	$^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$ ccm	Substanz g	$Mg_2P_2O_7$ g	Substanz g	$^1/_{10}$-n. HCl ccm
a)	1.1914	36.96	0.3292	0.2524	1.8578	21.14
b)	0.8100	24.90	0 3190	0.2468	1.3460	15.44
c)	0.4990	15.40	0.2886	0.2240	1.3880	16.52
d)	0.4796	15.20	0.3088	0.2391	0.5932	7.08
e)	0.7360	22.64	0.1934	0.1501	0.7636	8.94
f)	0.8774	26.66	0.2776	0.2158	1.0866	12.68
g)	1.0598	31.96	0.3104	0.2402	1.1100	13.17
h)	0.6634	20.3	0.2850	0.2204	1.0216	12.7

$3Fe(PO_4)_2H_3 + Fe(PO_4)_3H_6 + 1.5NH_3 + 10H_2O$ (1299.6).

Ber.:		Fe	17.19 %	PO_4	65.82 %	NH_3 1.97 %
Gef.:	a)	Fe	17.33	PO_4	65.43	NH_3 1.94
	b)	Fe	17.17	PO_4	66.03	NH_3 1.95
	c)	Fe	17.23	PO_4	66.24	NH_3 2.03
	d)	Fe	17.70	PO_4	66.08	NH_3 2.03
	e)	Fe	17.18	PO_4	66.24	NH_3 1.99
	f)	Fe	16.97	PO_4	66.34	NH_3 1.98
	g)	Fe	16.84	PO_4	66.04	NH_3 2.02
	h)	Fe	17.09	PO_4	66.0	NH_3 2.11

7. Gelbgrünes, basisches Ammoniumsalz, $2FePO_4.NH_3.4H_2O$. (Vgl. o. S. 346.)

Die folgende Tabelle gibt die Zusammensetzung der Lösungen an, aus denen man dieses Salz erhält.

	Eisenchloridlösg. mit 10 % Eisen g	85 %ige Phosphorsäure g	Ammoniumchlorid g	Fe : PO_4H_3 : NH_4Cl
a)	56.0	5.8	94.0	1 : 0.5 : 17.5
b)	28.0	5.8	94.0	1 : 1 : 35
c)	14.0	5.8	94.0	1 : 2 : 70

Man löst das Ammoniumchlorid in 300 ccm Wasser, fügt die Eisenchloridlösung und die Phosphorsäure hinzu und erhitzt mindestens 24 Stunden auf dem Wasserbade. In dieser Zeit scheidet sich das Salz aus. Es wird mit kaltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Das Salz bildet ein gelblich grünliches Pulver, unter dem Mikroskop beiderseits zugespitzte Säulchen. Sehr schwer löslich in Wasser, langsam löslich in verdünnter Salzsäure, sehr schwer löslich in Salpetersäure.

Analysen.

	Substanz g	$^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$ ccm	Substanz g	$Mg_2P_2O_7$ g	Substanz g	$^1/_{10}$-n. HCl ccm
a)	0.4556	23.74	0.2666	0.1504	1.1376	30.63
	0.5434	28.53	—	—	1.2162	33.56
b)	0.6920	35.8	0.3116	0.1787	1.0298	26.66
c)	0.6702	34.80	—	—	1.0924	29.53

$2FePO_4.NH_3.4H_2O$ (390.9).

Ber.:		Fe	28.58 %	PO_4	48.62 %	NH_3	4.36 %
Gef.:	a)	Fe	29.1	PO_4	48.14	NH_3	4.58
		Fe	29.3	PO_4	—	NH_3	4.7
	b)	Fe	28.9	PO_4	48.9	NH_3	4.41
	c)	Fe	29.0	PO_4	—	NH_3	4.6

B. Alkalifreie Verbindungen.

1. Kristallisiertes Ferriphosphat, $PO_4Fe.2.5H_2O$, vielleicht Ferri-diphosphato-ferriat, $[Fe(PO_4)_2]Fe.5H_2O$.

Wie o. S. 347 angegeben, beobachteten wir die Bildung dieser Verbindung, als wir in der Absicht, ein dem gelbgrünen, basischen Ammoniumsalz (S. 346 u. 360) ensprechendes Kaliumsalz darzustellen, Eisenchloridlösung mit Phosphorsäure und Kaliumchlorid erhitzten. Da sich der so erhaltene Körper als das in der Überschrift genannte Ferriphosphat erwies, also frei von Alkali war, stellten wir ihn in der Folge aus Phosphorsäure und Eisenchloridlösung auch ohne Chlorkaliumzusatz dar. Desgleichen bekommt man ihn aus Ferriacetat und Phosphorsäure.

a) Zur Darstellung des Salzes erhitzt man 5.8 g 85%ige Phosphorsäure mit 28 g Eisenchloridlösung von 10% Eisengehalt und 50 g Wasser ($Fe : PO_4H_3 = 1 : 1$) in einem Erlenmeyerkolben mindestens zwei Tage lang auf dem Wasserbade. Der ausgeschiedene Körper wird gründlich mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

b) Die chlorkaliumhaltige Lösung, aus der wir den Körper erstmals erhielten, war folgendermaßen zusammengesetzt: 5.8 g 85%ige Phosphorsäure, 28 g Eisenchloridlösung mit 10% Eisen, 37.3 g Kaliumchlorid ($Fe : PO_4H_3 : KCl = 1 : 1 : 10$) und 300 g Wasser. Es wurde ebenfalls zwei Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt.

c) Es gelingt auch, den Körper aus Ferriacetat[1] und Phosphorsäure darzustellen. Man löst 13.2 g Ferriacetat in 50 g Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, filtriert, fügt 6.9 g 85%ige Phosphorsäure und 150 g Wasser hinzu ($Fe : PO_4H_3 = 1 : 1$) und erhitzt mindestens zwei Tage lang auf dem Wasserbade. Hierauf wird das ausgeschiedene Salz abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Das Salz bildet ein schwach rosa gefärbtes Pulver, unter dem

[1] $Fe_6(CH_3COO)_{15}(OH)_3.3H_2O$ (1325); s. *Z. anorg. Chem.* **67** (1910), 250.

Mikroskop äußerst kleine, längliche Täfelchen. Sehr schwer löslich in Wasser, langsam löslich in Salpetersäure, leicht löslich in Salzsäure.

Analysen.

	Substanz g	$^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$ ccm	Substanz g	$Mg_2P_2O_7$ g
a)	0.8570	44.1	0,4370	0.2508
	0.8858	45.78	0.3992	0.2282
b)	0.6038	30.53	0.3072	0.1755
	1.3114	67.15	0.4364	0.2466
c)	0.7998	41.47	0.4420	0.2526

$[Fe(PO_4)_2Fe.5H_2O$ (391.83).

Ber.:		Fe	28.51%	PO_4	48.51 %
Gef.:	a)	Fe	28.74	PO_4	48.98
		Fe	28.86	PO_4	48.79
	b)	Fe	28.27	PO_4	48.76
		Fe	28.60	PO_4	48.23
	c)	Fe	28.96	PO_4	48.77

Wasserverlust des Salzes beim Erhitzen.

2.4548 g Salz.

Temperatur in °	Zeit des Erhitzens in Stdn.	Verflüchtigtes Wasser g	%	Mol. mit 1 Mol. Salz
110	20	0,0242	0.98	0.21
180	20	0.4698	19.14	4.16
210	20	0.0052	0.21	0.05
		1.3046 g Salz.		
122	20	0.1502	11.51	2.50
150	20	0.0930	7.12	1.55
175	20	0.0232	1.78	0.39

Das Wasser beginnt bei 110° sich zu verflüchtigen, bei 175—180° entweichen von den 5 Mol. etwa 4.4, der Rest scheint sehr fest gebunden, denn auch bei 210° verflüchtigt er sich nicht.

2. Durch Fällung von Ferrisalzen mit Alkaliphosphaten erhaltene Phosphate.

In der Tabelle auf S. 349 ist bereits angegeben, welche Zusammensetzung die durch verschiedene Alkaliphosphate gefällten Phosphate besitzen.

Die folgende Tabelle enthält die Konzentrationen der betreffenden Lösungen, wobei die Buchstaben denen der Tabelle auf S. 349 entsprechen.

	Eisenchloridlösung mit 10% Eisen g	Alkaliphosphat g	Wasser ccm
a)	28.0	28.8 $PO_4(NH_4)H_2$	300
b)	28.0	20.4 PO_4KH_2	100
c)	28.0	17.9 $PO_4Na_2H.12H_2O$	200
d)[1]	28.0	17.9 $PO_4Na_2H.12H_2O$	200
e)	28.0	35.8 $PO_4Na_2H.12H_2O$	300
f)[1]	28.0	35.8 $PO_4Na_2H.12H_2O$	300

g) 13.2 g Ferriacetat, 6.9 g Phosphorsäure (85%ig), 41.0 g Natriumacetat, 150 ccm Wasser.
h) Ferriphosphat von E. Merck-Darmstadt.

Analysen.

	Substanz g	$^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$ ccm	Substanz g	$Mg_2P_2O_7$ g
a)	0.4016	15.80	0.1142	0.0748
b)	0.9546	36.63	0.4682	0.2528
c)	1.2580	47.4	0.3034	0.1520
d)[1]	0.8046	39.62	0.3086	0.1820
e)	0.9675	40.02	0,2638	0.1590
f)[1]	1.0338	41.86	0.3744	0.2220
g)	0.8456	29.26	0.7188	0.3198
h)	0.5050	21.57	0.3176	0.1860

a) 1.1342 g Substanz: 0.0129 g NH_3. — b) 1.1151 g Substanz: 0.0108 g K_2SO_4. — c) 1.1226 g Substanz: 0.1058 g Na_2SO_4.

Gef.:						
	a)	Fe 21.97%	PO_4 55.90%	NH_3	1.14%	
	b)	Fe 21.43	PO_4 46.08	K	0.43%	
	c)	Fe 21.06	PO_4 42.76			
	d)	Fe 27.50	PO_4 50.33			
	e)	Fe 23.10	PO_4 51.44	Na	3.05%	
	f)	Fe 22.61	PO_4 50.60			
	g)	Fe 19.33	PO_4 37.97			
	h)	Fe 23.85	PO_4 49.98			

II. Über Alkalisalze von Sulfatoferrisäuren (vgl. S. 349ff.).

1. Ammoniumdisulfatoferriat.

$[Fe(SO_4)_2]NH_4$.

Man löst $^3/_{100}$ Mole oder $^4/_{100}$ Mole Eisenammoniumalaun (14.5 bzw. 19.3 g) in 100 ccm Wasser, fügt $^5/_{100}$ Mole Schwefelsäure hinzu und erhitzt 24 Stunden lang auf dem Wasserbade; hierbei scheidet sich das Salz aus. Man gießt die Mutterlauge ab, wäscht auf der Nutsche mit eiskaltem Wasser gut aus und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure.

Weißliches Pulver, unter dem Mikroskop schlecht begrenzte, zuweilen unregelmäßig sechsseitige Täfelchen. Über das Verhalten des Salzes gegen Wasser siehe oben S. 351.

---

[1] Diese Phosphate wurden 24 Stunden auf dem Wasserbade in der Fällungsflüssigkeit erhitzt.

Analysen.

Subst. g	$^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$ ccm	Fe_2O_3 g	Subst. g	$BaSO_4$ g	Subst. g	$^1/_{10}$-norm. HCl ccm
1.0810	39.92	—	0.3238	0.5648	2.0846	77.96
0.7096	26.26	—	—	—	—	—
0.4750	—	0.1406	—	—	—	—
0.4622	—	0.1362	—	—	—	—
0.6954	25.97	—	0.3106	0.5450	1.4148	53.76

$[Fe(SO_4)_2]NH_4$ (266.03).

Ber.:	Fe 21.00%	SO_4 72.22%	NH_3 6.40%
Gef.:	Fe 20.63	SO_4 71.78	NH_3 6.37
	Fe 20.67	—	—
	Fe 20.70	—	—
	Fe 20.61	—	—
	Fe 20.86	SO_4 72.21	NH_3 6.47

Wasserverlust des Eisenammoniumalauns im Vakuum über Schwefelsäure.

1.1018 g verloren im Laufe von 4 Monaten 0.4208 g H_2O = 38.2% = 10.2 Mol. (siehe oben S. 351).

2. Kaliumdisulfatoferriat, $[Fe(SO_4)_2]K.H_2O$.

Man löst $^1/_{100}$ Mol Ferrisulfat[1] (5.5 g) in 25 ccm Wasser, fügt eine Lösung von $^1/_{100}$ Mol Kaliumsulfat in 25 ccm Wasser und außerdem $^2/_{100}$ bis $^{16}/_{100}$ Mole Schwefelsäure hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade, bis etwa die Hälfte des Wassers sich verflüchtigt hat. Dann erhitzt man unter Erhaltung dieses Volumens noch weitere 24 Stunden. Von dem abgeschiedenen Salze gießt man die Mutterlauge ab, befreit es durch Aufstreichen auf Ton von dem größten Teil der Mutterlauge, wäscht schließlich mit eiskaltem Wasser und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure.

Weißes Pulver, unter dem Mikroskop kurze Stäbchen, häufig aggregiert.

Analysen.

	Subst. g	Fe_2O_3 g	Subst. g	$BaSO_4$ g	Subst. g	K_2SO_4 g
a)	1.3660	0.3548	0.6282	0.9574	1.3660	0.3924
	0.6282	0.1608	—	—	—	—
b)	0.8396	0.2124	0.2208	0.3422	0.8396	0.2398
	0.3398	0.0874	—	—	—	—
c)	0.3936	0.0994	0.3058	0.4640	1.0640	0.3014

$[Fe(SO_4)_2]K.H_2O$ (305.11).

Ber.:	Fe 18.31%	SO_4 62.98%	K 12.82%
Gef.: a)	Fe 18.16	SO_4 62.72	K 12.89
	Fe 17.91	—	—
b)	Fe 17.70	SO_4 63.8	K 12.82
	Fe 17.99	—	—
c)	Fe 17.66	SO_4 62.4	K 12.71

[1] Das von uns benutzte Ferrisulfat enthielt 20.3% Eisen, was einem Molekulargewicht des Ferrisulfats von 550 entspricht.

Salz a war mit $^2/_{100}$ Molen, Salz b mit $^4/_{100}$ Molen, Salz c mit $^{16}/_{100}$ Molen Schwefelsäure hergestellt.

Molekulare Leitfähigkeit bei 0°.

	v	μ
Kaliumdisulfatoferriat	129.8	182
Eisenammoniumalaun	117.1	172

Die Leitfähigkeit nimmt mit der Zeit nicht zu.

3. Pyridinsalz, $[Fe(SO_4)_2]H.C_5H_5N.2H_2O$.

Man löst $^2/_{100}$ Mole Ferrisulfat in 100 ccm Wasser, fügt $^2/_{10}$ Mole Schwefelsäure und $^1/_{10}$ Mol Pyridin hinzu, erhitzt bis etwa die Hälfte des Wassers verdampft ist und läßt dann noch weitere 24 Stunden auf dem Wasserbade stehen. Die Isolierung des Salzes geschieht wie beim Kaliumsalz beschrieben wurde.

Kristallinisches, blaßgebliches Pulver, unter dem Mikroskop rechtwinklige Tafeln.

Analyse.

0.7394 g Subst.: 0.1641 g Fe_2O_3. — 0.3718 g Subst.: 0.0818 g Fe_2O_3. — 0.3718 g Subst.: 0.4746 g $BaSO_4$. — 0.9782 g Subst.: 26.67 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl.[1]

$[Fe(SO_4)_2]H.C_5H_5N.2H_2O$ (364.08).

Ber.:	Fe	15.34%	SO_4	52.77%	Pyr	21.71%
Gef.:	Fe	15.52	SO_4	52.53	Pyr	21.55
	Fe	15.39				

Molekulare Leitfähigkeit bei 0°.

v	μ
120.8	180.4

Die Leitfähigkeit nimmt mit der Zeit nicht zu.

4. Trinatriumtrisulfato-ferriat. $[Fe(SO_4)_3]Na_3.3H_2O$.

Man löst $^1/_{100}$ Mol Ferrisulfat in 50 ccm Wasser, fügt eine Lösung von $^3/_{100}$ bis $^5/_{100}$ Molen Natriumsulfat in 50 ccm Wasser hinzu und sodann $^8/_{100}$ Mole Schwefelsäure. Weiter verfährt man wie bei den vorher beschriebenen Salzen.

Weißes kristallinisches Pulver, in tieferen Schichten deutlich grünlich, unter dem Mikroskop sehr lange, flache Prismen.

Analysen.

a) Mit $^3/_{100}$ Molen Natriumsulfat. 0.7180 g Subst.: 0.1246 g Fe_2O_3. — 0.3592 g Subst.: 0.0600 Fe_2O_3. — 0.3592 g Subst.: 0.5392 g $BaSO_4$. — 0.7180 g Subst.: 0.3198 g Na_2SO_4.

[1] Pyridinbestimmung; vgl. *Z. anorg. Chem.* **80** (1913), 428.

b) Mit $^5/_{100}$ Molen Natriumsulfat. 1.1386 g Subst.: 0.1870 g Fe_2O_3. — 0.4478 g Subst.: 0.0738 g Fe_2O_3. — 0.3418 g Subst.: 0.0566 g Fe_2O_3. — 0.3794 g Subst.: 0.5722 g $BaSO_4$. — 0.3418 g Subst.: 0.5102 g $BaSO_4$. — 1.1386 g Subst.: 0.5184 g Na_2SO_4.

$[Fe(SO_4)_3]Na_3.3H_2O$ (467.11).

Ber.:		Fe	11.96 %	SO_4	61.70 %	Na 14.77 %
Gef.:	a)	Fe	12.14	SO_4	61.78	Na 14.42
		Fe	11.68		—	—
	b)	Fe	11.49	SO_4	62.02	Na 14.74
		Fe	11.53	SO_4	61.43	—
		Fe	11.58		—	—

5. Disulfatoferrrisäure.
$[Fe(SO_4)_2]H.4H_2O$.

Diese von Recoura (siehe S. 351) zuerst dargestellte Säure erhält man auch leicht auf folgende Weise.

Man löst $^2/_{100}$ Mole Ferrisulfat in 100 ccm Wasser, fügt $^3/_{10}$ Mole Schwefelsäure hinzu, verdampft etwa auf die Hälfte und erhitzt dann noch weitere 24 Stunden auf dem Wasserbade unter Erhaltung des Volumens. Nach dem Abgießen der Mutterlauge und Aufstreichen auf Ton wäscht man die Säure auf der Nutsche mit Alkohol gut aus.

Weißliches, blättrig kristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop dünne Tafeln von rhombischem Umriß.

Analysen.

Substanz	Fe_2O_3	Substanz	$BaSO_4$
g	g	g	g
0.8298	0.2028	0.2768	0.4020
0.7970	0.2007	—	—
0.4104	0.1015	—	—
1.0364	0.2612	0.4360	0.6410

$[Fe(SO_4)_2]H.4H_2O$ (321.06).

Ber.:	Fe	17.40 %	SO_4	59.85 %
Gef.:	Fe	17.10	SO_4	59.77
	Fe	17.62		—
	Fe	17.30		—
	Fe	17.63	SO_4	60.5

III. Über das Natriumsalz einer Ferriperchloratosäure und über Ferriperchlorat.

1. Natriumtetraperchlorato-ferriat. (Vgl. S. 353.)

Man erhält dieses Salz aus Lösungen, welche die Komponenten in berechneter Menge enthalten. Wir lösten z. B. 4.1 g Ferrioxyd B mit 40.9 % Eisen (S. 354) auf dem Wasserbade in 46 g 20 %iger Überchlorsäure und fügten eine Lösung von 3.7 g Natriumperchlorat

in möglichst wenig Wasser hinzu ($Fe : ClO_4H : NaClO_4 = 1:3:1$), filtrierten durch Asbest und ließen im Vakuum über Schwefelsäure auskristallisieren. Man beseitigt den größten Teil der Mutterlauge von den sehr hygroskopischen Kristallen, indem man sie auf Ton über Schwefelsäure legt. Dann werden die Kristalle mit Filtrierpapier abgetupft und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Eigenschaften des Salzes siehe oben S. 353.

Analyse.

0.9930 g Subst.: 0.1354 g Fe_2O_3. — 0.7094 g Subst.: 0.6878 g AgCl.[1] — 0.9930 g Subst.: 0.1218 g Na_2SO_4.

$[Fe(ClO_4)_4Na.6H_2O$. (584.8.)

Ber.:	Fe	9.55 %	ClO_4	68.03 %	Na	3.93 %
Gef.:	Fe	9.53	ClO_4	67.27	Na	3.97

Molekulare Leitfähigkeit bei 0°.

v	μ
121.2	305.1

2. Ferriperchlorat, $[Fe(H_2O)_6](ClO_4)_3$.

Es wurden 4.1 g Ferrioxyd *B* mit 40.6 % Eisen (S. 354) in 75 g 20%iger Überchlorsäure ($Fe : ClO_4H = 1:5$) in der Hitze gelöst, worauf die Lösung durch Asbest filtriert und bis zur beginnenden Abscheidung von Kristallen auf dem Wasserbade konzentriert wurde. Man fügt dann soviel Wasser hinzu, daß sich die Kristalle gerade wieder lösen und läßt im Vakuum über Schwefelsäure auskristallisieren. Die sehr hygroskopischen Kristalle werden wie die des Natriumtetraperchlorato-ferriats isoliert. Die Eigenschaften des Salzes siehe oben S. 353.

Analyse.

0.9222 g Subst.: 0.1554 g Fe_2O_3. — 0.7306 g Subst.: 0.6844 g AgCl.

$[Fe(H_2O)_6](ClO_4)_3$. (462.35.)

Ber.:	Fe	12.08 %	ClO_4	64.53 %	
Gef.:	Fe	11.79	ClO_4	65.00	

[1] Zur Bestimmung der Überchlorsäure wurden die Salze mit überschüssigem, wasserfreiem Natriumcarbonat in einem bedeckten Platintiegel äußerst langsam erhizt.

Tübingen, Chemisches Laboratorium der Universität, 25. Oktober 1913.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Oktober 1913.

Über Perchlorate des Aluminiums, Chroms und Magnesiums.

Von

R. F. Weinland und Fr. Ensgraber.

Allgemeiner Teil.

Im Anschluß an die in der vorhergehenden Abhandlung veröffentlichte Beobachtung eines Ferriperchlorats und eines Natriumtetraperchloratoferriats haben wir untersucht, ob auch das Aluminium und das Chrom zur Bildung analoger Verbindungen befähigt sind.

Hierbei zeigte es sich, daß das Aluminium sich dem Eisen ganz gleich verhält. Es bildet das Perchlorat der Hexaquobase

$$[Al(H_2O)_6](ClO_4)_3$$

und das Natrium-tetraperchlorato-aluminat,

$$[Al(ClO_4)_4]Na.12H_2O.$$

Ihre Darstellung siehe im experimentellen Teil S. 370. Beide Salze bilden farblose Kristalle. Das Natriumsalz ist im Gegensatz zu dem des Eisens nur wenig hygroskopisch. Es verliert im Vakuum über Schwefelsäure von den 12 Mol. Wasser genau 6.

Vom Chrom konnten zwei Perchlorate,[1] die sich beide von der Hexaquobase ableiten, dargestellt werden, aber kein Alkali-perchlorato-chromiat. Die beiden Salze unterscheiden sich voneinander durch ihren Wassergehalt, das eine enthält 6, das andere 9 Mol. Wasser.

Man erhält dasjenige mit 6 Mol. Wasser aus in der Kälte hergestellten Lösungen von hydratischem Chromoxyd in Überchlorsäure in Form von blaugrünlichen, körnigen, sehr hygroskopischen Kristallen. Das Salz verliert im Vakuum über Schwefelsäure kein Wasser, ein Verhalten, welches auch das graublaue Hexaquo-chromi-

[1] Goldblum und Terlikowski, *Bull. Soc. Chim.* [4] **11** (1912), 105; *Chem. Centrbl.* **1912** I, 877, erwähnen in einer Abhandlung über Perchlorate, daß sie auch ein Chromiperchlorat erhalten haben, geben aber seine Zusammensetzung nicht an und teilen keine Analysen mit.

chlorid, ferner das Hexaquo-chromichloridsulfat, das Hexaquo-aluminiumperchlorat (siehe oben S. 368) und das Hexaquo-magnesiumperchlorat (siehe unten S. 372) zeigen. Leitet man in die konzentrierte, wässerige Lösung des Salzes unter Abkühlung Salzsäuregas ein, so scheidet sich das in Salzsäure sehr schwer lösliche, graublaue Hexaquochromichlorid in den charakteristischen Säulchen aus.

Bei der Bestimmung der Leitfähigkeit in etwa $^1/_{125}$-molekularnormaler Lösung bei 0° erhielten wir einen Wert, welcher demjenigen eines Salzes nahe liegt, welches in 4 Ionen zerfällt, nämlich 164.0 Beim graublauen Hexaquo-chromichlorid fanden WERNER u. GUBSER[1] den Wert 174.7. Die Leitfähigkeit nahm mit der Zeit nicht zu.

Nach alledem ist das Salz als das Perchlorat der Hexaquochromibase anzusehen:

$$[Cr(H_2O)_6](ClO_4)_3.$$

Das andere Chromiperchlorat mit $9H_2O$ bekommt man folgendermaßen: Man löst hydratisches Chromoxyd in wässeriger Überchlorsäure heiß und konzentriert auf dem Wasserbade entweder bis zur Abscheidung von Kristallen oder nur so lange, bis die Lösung beim Erkalten zu einem Kristallbrei erstarrt. Beide Salze repräsentieren das zweite Chromiperchlorat. Man kann es aus wenig Wasser unverändert umkristallisieren. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel

$$Cr(ClO_4)_3 . 9H_2O.$$

Dieses Salz zeigt ein ausgezeichnetes Kristallisationsvermögen. Die Kristalle bilden unregelmäßig sechsseitige, zentimeterlange, dicke, gut begrenzte Säulen. Kristallsplitter sind blaugrün durchscheinend. Das Salz ist wie das erste sehr hygroskopisch.

Zur Aufklärung seiner Konstitution haben wir fürs erste den Wasserverlust im Vakuum über Schwefelsäure bestimmt. Hierbei verflüchtigen sich von den 9 Mol. 3 und der Rückstand besteht aus Hexaquo-chromiperchlorat, dem ersten Salz. Die konzentrierte, wässerige Lösung gibt wie diejenige des ersten Salzes beim Einleiten von Salzsäuregas in der Kälte das graublaue Hexaquo-chromchlorid in den charakteristischen Säulchen. Ebenso war die elektrische Leitfähigkeit, unter denselben Bedingungen wie beim ersten Perchlorat gemessen, etwa dieselbe wie bei diesem, nämlich 174. Die Leitfähigkeit änderte sich nicht mit der Zeit. Aus diesen drei

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 1571.

Momenten geht hervor, daß auch diesem Salze die Hexaquochromase zugrunde liegt. Es unterscheidet sich vom ersten Salze nur durch einen Mehrgehalt von 3 Mol. Wasser. Von diesen kann man annehmen, daß sie im Anion sich befinden:

$$[Cr(H_2O)_6](ClO_4)_3 . 3H_2O.$$

Dieses wasserreichere Salz scheidet sich bemerkenswerterweise in der Hitze aus, während dasjenige mit $6H_2O$ bei gewöhnlicher Temperatur auskristallisiert. Das erstere ist daher das in der Hitze schwerer lösliche Hydrat.

Experimenteller Teil.

I. Aluminiumsalze.

1. Aluminiumperchlorat, $[Al(H_2O)_6](ClO_4)_3$.

Man löst 12.2 g Aluminiumchlorid-hexahydrat in 88 g 20%iger Überchlorsäure ($Al : ClO_4H = 1 : 3.5$) und erhitzt die Lösung so lange auf dem Wasserbade, bis sich keine Salzsäure mehr verflüchtigt. Dann läßt man im Vakuum über Schwefelsäure auskristallisieren.

Das Salz bildet farblose, würfelige Kristalle und ist äußerst zerfließlich.

Analysen.

1.0628 g Substanz: 0.1292 g Al_2O_3. — 0.3834 g Substanz: 0.3762 g AgCl. — 1.1868 g Substanz: 0.1420 g Al_2O_3. — 0.7164 g Substanz: 0.7120 g AgCl.

$[Al(H_2O)_6](ClO_4)_3$ (483.6).

Ber.:	Al	6.25%	ClO_4	68.82%
Gef.:	Al	6.45	ClO_4	68.08
	Al	6.34	ClO_4	68.96

Molekulare Leitfähigkeit bei 0°:

v	μ
157.5	163.6

2. Natrium-tetraperchlorato-aluminat, $[Al(ClO_4)_4]Na . 12H_2O$.

90 g breiförmiges, hydratisches Aluminiumoxyd mit 3% Aluminium wurden in 252 g 20%iger Überchlorsäure gelöst und eine Lösung von 12.25 g Natriumperchlorat in wenig Wasser zugesetzt ($Al : ClO_4H : Na = 1 : 5 : 1$). Wir konzentrierten auf dem Wasserbade ziemlich weit und ließen über Schwefelsäure auskristallisieren.

Farblose, körnige Kristalle, wenig hygroskopisch.

Analysen.

1.0740 g Substanz: 0.0882 g Al_2O_3 u. 0.1178 g Na_2SO_4. — 0.2591 g Substanz: 15.6 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$.

$[Al(ClO_4)_4]Na.12H_2O$ (664.14).

Ber.:	Al	4.08%	ClO_4	59.90%	Na	3.46%
Gef.:	Al	4.35	ClO_4	59.88	Na	3.55

1.3706 g Substanz verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0.2286 g Wasser = 16.68%, für 6.0 Mol. sind berechnet 16.66%.

Molekulare Leitfähigkeit bei 0°:

v	μ
123.2	219.5

II. Chromiperchlorate.

1. Hexaquo-chromiperchlorat.

Es wurden 53 g eines hydratischen Chromoxyds mit 2.44% Chrom in der Kälte in 75 g 20%iger Überchlorsäure, welche vorher auf dem Wasserbad auf die Hälfte konzentriert war, gelöst ($Cr : ClO_4H = 1 : 6$). Die Lösung liefert über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur das Hexaquo-chromiperchlorat in blaugrünen, körnigen Kristallen. Man trocknet das sehr hygroskopische Salz im Vakuum über Phosphorpentoxyd. Die wässerige Lösung wird durch Ammoniak sogleich gefällt.

Analysen.

0.4646 g Subst.: 0.0798 g Cr_2O_3. — 0.4956 g Subst.; 0.4670 g AgCl. — 0.6240 g Subst.: 0.1036 g Cr_2O_3. — 0.1604 g Subst.: 10.48 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$.

$[Cr(H_2O)_6](ClO_4)_3$ (458.5).

Ber.:	Cr	11.34%	ClO_4	65.08%
Gef.:	Cr	11.75	ClO_4	65.4
	Cr	11.36	ClO_4	65.0

Molekulare Leitfähigkeit bei 0°:

v	μ
126.7	164.0

Die Leitfähigkeit nimmt mit der Zeit nicht zu.

2. Hexaquo-chromiperchlorat-Trihydrat.

Wir lösten 10.5 g eines hydratischen Chromoxyds mit 9.88% Chrom in 50.2 g 20%iger Überchlorsäure ($Cr : ClO_4H = 1 : 5$) auf dem Wasserbade und konzentrierten so lange, bis sich Kristalle auszuscheiden begannen. Diese waren das in Frage stehende Salz (Salz a unter den Analysen). Von der Mutterlauge getrennt läßt es sich unverändert aus Wasser umkristallisieren (Salz b).

Man kann aber auch auf dem Wasserbade nur soweit konzentrieren, daß noch keine Salzabscheidung stattfindet und diese Lösung

ins Vakuum über Schwefelsäure stellen. Nach einiger Zeit scheidet sich das Salz aus (Salz c). Man muß es unter Beobachtung, da es verwittert, im Vakuum über Phosphorpentoxyd trocknen.

Die Eigenschaften des Salzes siehe S. 369.

Analysen.

Salz a) 1.0446 g Subst.: 0.1574 g Cr_2O_3.

Salz b) 0.8524g Subst.: 0.1236 g Cr_2O_3 und 0.7126 g AgCl. — 1.0352 g Subst.: 0.1500 g Cr_2O_3. — 0.5594 g Subst.: 0.4658 g AgCl.

Salz c) 1.2368 g Subst.: 0.1848 g Cr_2O_3. — 0.9326 g Subst.: 0.1410 g Cr_2O_3 und 0.7784 g AgCl.

$[Cr(H_2O)_6](ClO_4)_3 . 3H_2O$ (512.5).

Ber.:	Cr	10.15 %	ClO_4	58.21 %
Gef.:	Cr	10.31		—
	Cr	9.92	ClO_4	58.03
	Cr	9.91	ClO_4	57.8
	Cr	10.22		—
	Cr	10.35	ClO_4	57.91

Molekulare Leitfähigkeit bei 0°.

v	μ
113.9	172.2

Die Leitfähigkeit nimmt mit der Zeit nicht zu.

Analyse des im Vakuum über Schwefelsäure verwitterten Salzes.

0.9196 g Subst.: 0.1520 g Cr_2O_3 = 11.31 % Cr

0.7580 g Subst.: 0.1276 g Cr_2O_3 = 11.52 % Cr

Ber. für $[Cr(H_2O)_6](ClO_4)_3$: 11.34 % Cr.

3. Magnesiumperchlorat.

$[Mg(H_2O)_6](ClO_4)_2$.

Wir haben endlich noch das zwar schon von SERULLAS[1] in langen, zerfließlichen Säulen erhaltene, aber nicht analysierte Magnesiumperchlorat, da wir es bei dieser Untersuchung einmal nebenbei beobachteten, analysiert. Es scheidet sich aus Lösungen von Magnesiumoxyd in wenig mehr als der berechneten Menge Überchlorsäure im Vakuum über Schwefelsäure in guter Ausbeute aus. Man trocknet die nadeligen Kristalle im Vakuum über Phosphorpentoxyd. Dieses Perchlorat ist wie das Aluminium- und Ferri-perchlorat ein Hexaquosalz.

Analysen.

1.1924 g Subst.: 0.3952 g $Mg_2P_2O_7$ und 1.0128 g AgCl.

$[Mg(H_2O)_6](ClO_4)_2$ (332.34).

Ber.:	Mg	7.32 %	ClO_4	59.85 %
Gef.:	Mg	7.24	ClO_4	58.9

[1] GMELIN-KRAUT, 7. Aufl., Bd. 2, 427.

Tübingen, Chemisches Laboratorium der Universität, 25. Oktober 1913.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Oktober 1913.

Über kritische Erscheinungen in binären Systemen.

Von

Fritz Friedrichs.

Mit 11 Figuren im Text.

In Verbindung mit einem eingehenden Studium von Solvaten, insbesondere von Ammonaten, erwies es sich als erwünscht, über das Verhalten dieser Verbindungen, sowie ihrer Lösungen nahe der kritischen Temperatur des flüchtigeren Komponenten näheren Aufschluß zu erlangen.

Die ersten Forscher, die sich mit den kritischen Temperaturen von Gemischen beschäftigten, waren Hannay, Cailletet und Villard, sowie deren Mitarbeiter.[1] Das Hauptziel ihrer Untersuchungen war die von Andrew aufgestellte These der Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes auch für Lösungen zu beweisen. Eine ausführliche Diskussion der älteren Literatur befindet sich in der unten genannten Arbeit Centnerszwers, weshalb ich glaube, mich mit diesem kurzen Hinweis begnügen zu dürfen. Reiches Tatsachenmaterial von Gemischen zweier flüchtiger Komponenten verdanken wir Kuenen,[2] der die kritischen Erscheinungen an Gasgemischen auf Grund der von van der Waals gegebenen Grundlagen studierte. In neuerer Zeit wurde das Gebiet von Walden, Centnerszwer, Smits, Büchner, Eggink und Niggli[3] weiter bearbeitet. Walden und Centnerszwer

[1] Hanny und Hogarth, *Proc. Roy. Soc.* **29** (1879), 324; **30** (1880), 178; *Chem. News* **41** (1880), 103. — Hannay, *Proc. Roy. Soc.* **30** (1880), 484. — Cailletet und Colardeau, *Compt. rend.* **108** (1889), 1280; *Ann. Chim. Phys.* [6], **18**, 269. — Villard, *Journ. de Phys.* [3], 3. Okt. **1894**; *Compt. rend.* **120** (1895), 182; *Ann. Chim. Phys.* [7], **10** (1897), 409; *Journ. de Phys.* [3], **5** (1897), 453; *Ann. Chim. Phys.* [7], **11** (1897), 289. — Pictet, *Compt. rend.* **120** (1895), 60.

[2] Kuenen, *Zeitschr. phys. Chem.* **2** (1893), 38; **24** (1897), 667.

[3] Walden und Centnerszwer, *Zeitschr. phys. Chem.* **39** (1902), 513—596; **42** (1903), 432—468. — Centnerszwer, *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 427 bis 501. — Centnerszwer und Pakalneet, *Zeitschr. phys. Chem.* **55** (1906), 303 bis 314. — Centnerszwer und Zoppi, *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906), 689—706. — Smits, *Zeitschr. phys. Chem.* **51** (1905), 193—221; **52** (1905), 587—601. — Büchner, *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906), 665—688; **56** (1906), 357—318. — Eggink, *Zeitschr. phys. Chem.* **64** (1908), 449—505. — Niggli, *Z. anorg. Chem.* **75** (1912), 161—188; **77** (1912), 321—34. — Morey und Niggli, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **35** (1913), 1086—1130.

untersuchten das Verhalten von Systemen mit einer sehr schwer flüchtigen Komponente näher und zeigten, daß, während das Lösungsvermögen in den meisten Fällen auch nach Übergang in Dampfform erhalten blieb, die Ionisation nahezu den Wert 0 erreicht. Eine Abnahme der Leitfähigkeit war schon von FRANKLIN und KRAUS[1] an Lösungen einiger anorganischer Salze in Ammoniak beobachtet worden. Ferner waren WALDEN und CENTNERSZWER die ersten, die die kritischen Erscheinungen an Lösungen anorganischer Salze eingehender studierten und die vollständige TX-Kurve des Systemes Kl—SO_2, auf welches später zurückgekommen werden soll, ausarbeiteten. CENTNERSZWER zeigte, daß die molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur von der Natur des gelösten Stoffes unabhängig ist. Die vollständigen Zustandsdiagramme von Systemen mit unbegrenzter Mischbarkeit der Komponenten in flüssiger Form wurden von SMITS für die Fälle, daß die Löslichkeitskurve in ihrem ganzen Verlaufe unterhalb der kritischen Kurve liegt, und daß eine Überschneidung der beiden Kurven eintritt, aufgestellt und von BÜCHNER auf Systeme beschränkter Mischbarkeit ausgedehnt. Für den Fall, daß Verbindungen oder Mischkristalle auftreten, wurde von EGGINK die Ableitung der Kurven gegeben.

Über die Löslichkeit der verschiedensten Stoffe in Ammoniak wurden ausgedehnte qualitative Versuche von GERE,[2] FRANKLIN und KRAUS[3] bei tiefen Temperaturen, wie auch bei Temperaturen wenig über Zimmertemperatur ausgeführt.

Systematik.

In den tx-Diagrammen binärer Systeme sind zwei Kurventypen zu unterscheiden, die Löslichkeitskurve und die kritische Kurve, erstere als Grenze zwischen fest und flüssig, letztere zwischen flüssig und gasförmig. Bei Systemen, deren Komponenten in flüssiger Form beschränkte Mischbarkeit aufweisen, tritt hierzu noch als dritter Typus die Entmischungskurve. Hieraus ergibt sich ohne weiteres die Einteilung der Systeme in zwei Hauptgruppen, je nachdem die Komponenten in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen mischbar sind oder nicht.

A. Für den Fall der unbegrenzten Mischbarkeit, wenn

[1] FRANKLIN und KRAUS, *Amer. Chem. Journ.* **24** (1900), 88.
[2] GERE, *Proc. Roy. Soc.* **20** (1872), 44.
[3] FRANKLIN und KRAUS, *Amer. Chem. Journ.* **20** (1898), 820.

also nur die beiden ersten der oben erwähnten Kurventypen auftreten können, sind mit SMITS zwei Untergruppen zu unterscheiden.

1. Die Löslichkeitskurve liegt in ihrem ganzen Verlaufe unterhalb der kritischen Kurve, so daß kritische Erscheinungen nur bei verdünnten Lösungen, zwischen Flüssigkeit und Gas, auftreten können. Die kritische Kurve kann entweder die geradlinige Ver-

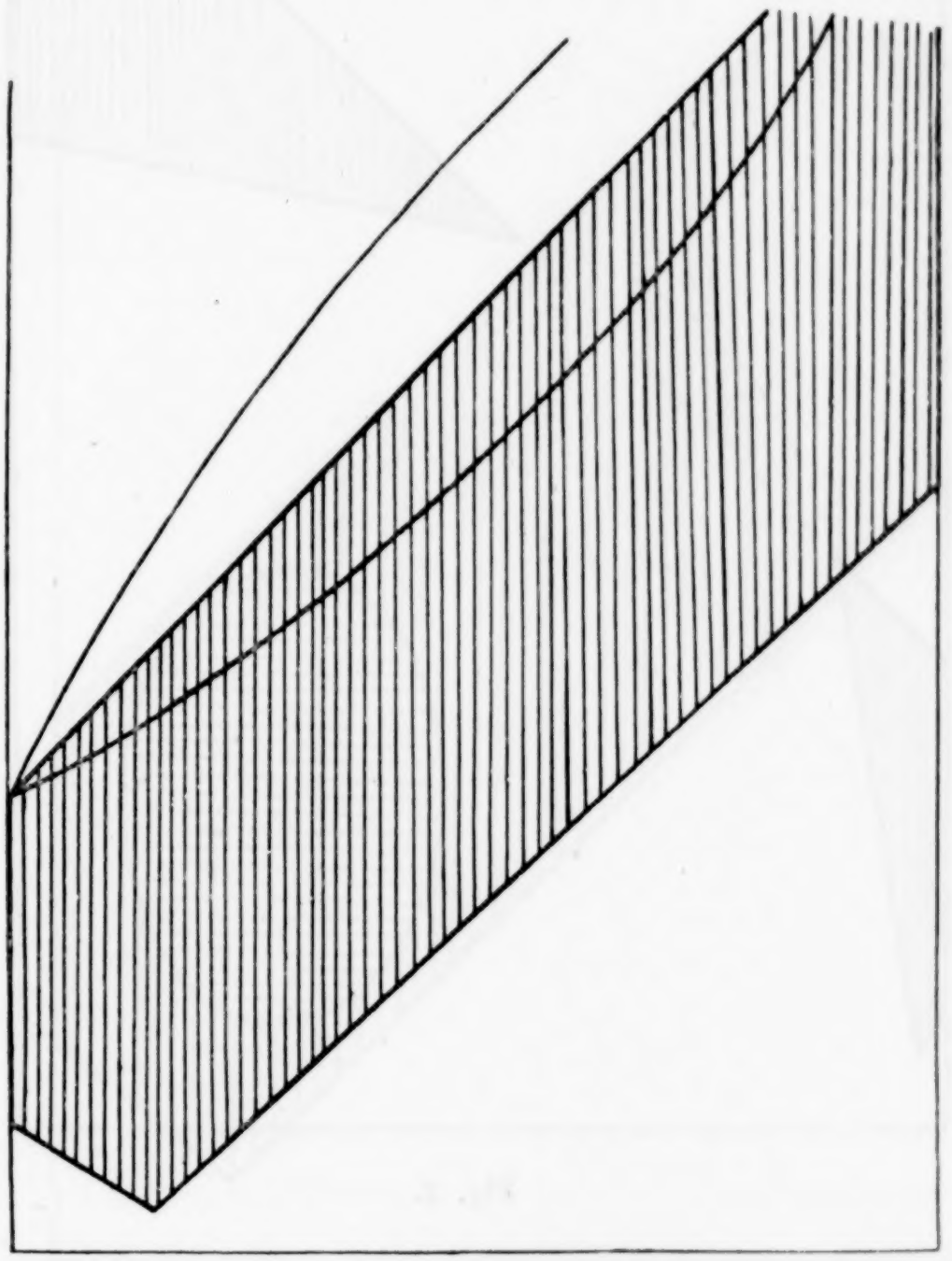


Fig. 1.

bindung der kritischen Temperaturen der beiden Komponenten darstellen, negativ oder positiv verlaufen oder aber ein Maximum oder Minimum bilden, in welchen letzteren Punkten die Zusammensetzung von flüssiger und gasförmiger Phase identisch werden.

Dieser Fall (A 1) ist in Fig. 1 dargestellt, und zwar ist hier, wie bei allen den folgenden Skizzen, auf die mannigfaltigen Formen der Löslichkeitskurve keine Rücksicht genommen, sondern diese

Kurve in ihrer einfachsten Gestalt rein schematisch dargestellt worden. Die Gebiete der flüssigen Phasen sind in den Skizzen schraffiert.

2. Die Löslichkeit des Systemes ist so gering, daß die Löslichkeitskurve mit der kritischen Kurve zum Schnitte kommt. Die

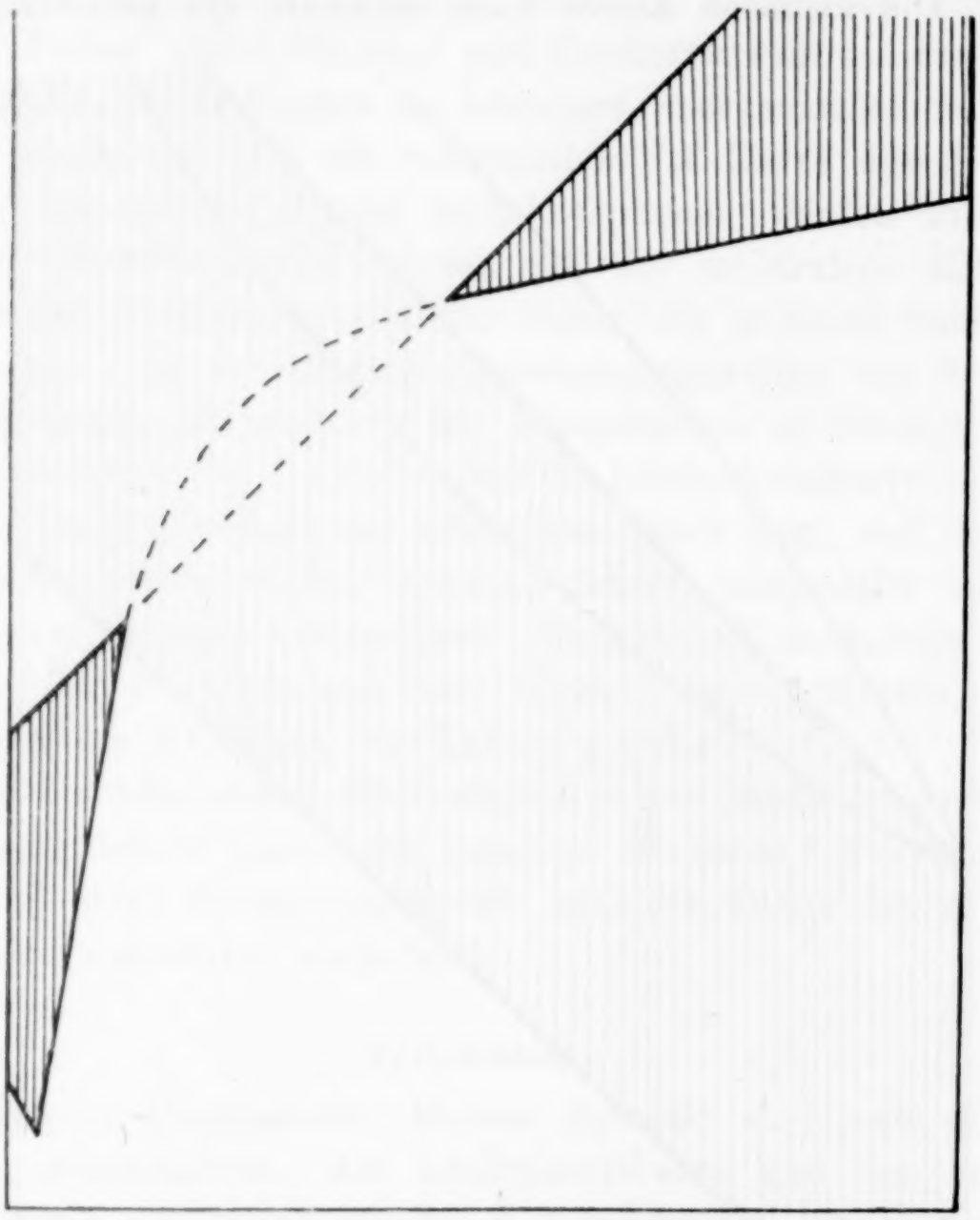


Fig. 2.

beiden Schnittpunkte stellen dann kritische Endpunkte der gesättigten Lösung dar.

Diese Möglichkeit ist von Smits im System Anthrachinon—Äther realisiert und in Fig. 2 schematisch dargestellt.

B. Mannigfaltiger werden die Erscheinungen, wenn die beiden Komponenten in flüssigem Zustande beschränkte Mischbarkeit zeigen, also alle drei der genannten Kurventypen auftreten können. Je nach der Lage der einzelnen Kurventypen zueinander, ist hier eine Einteilung in vier Untergruppen möglich.

1. Das von der heterogenen Flüssigkeitskurve eingeschlossene Entmischungsgebiet liegt vollständig im Gebiete der verdünnten Lösung, wird also weder von der Löslichkeitskurve, noch von der kritischen Kurve geschnitten, so daß beide Mischpunkte stabil bleiben. Für diesen Fall, skizziert in Fig. 3, ist als Beispiel das von HUDSON[1] beschriebene System Nikotin—Wasser zu erwähnen.

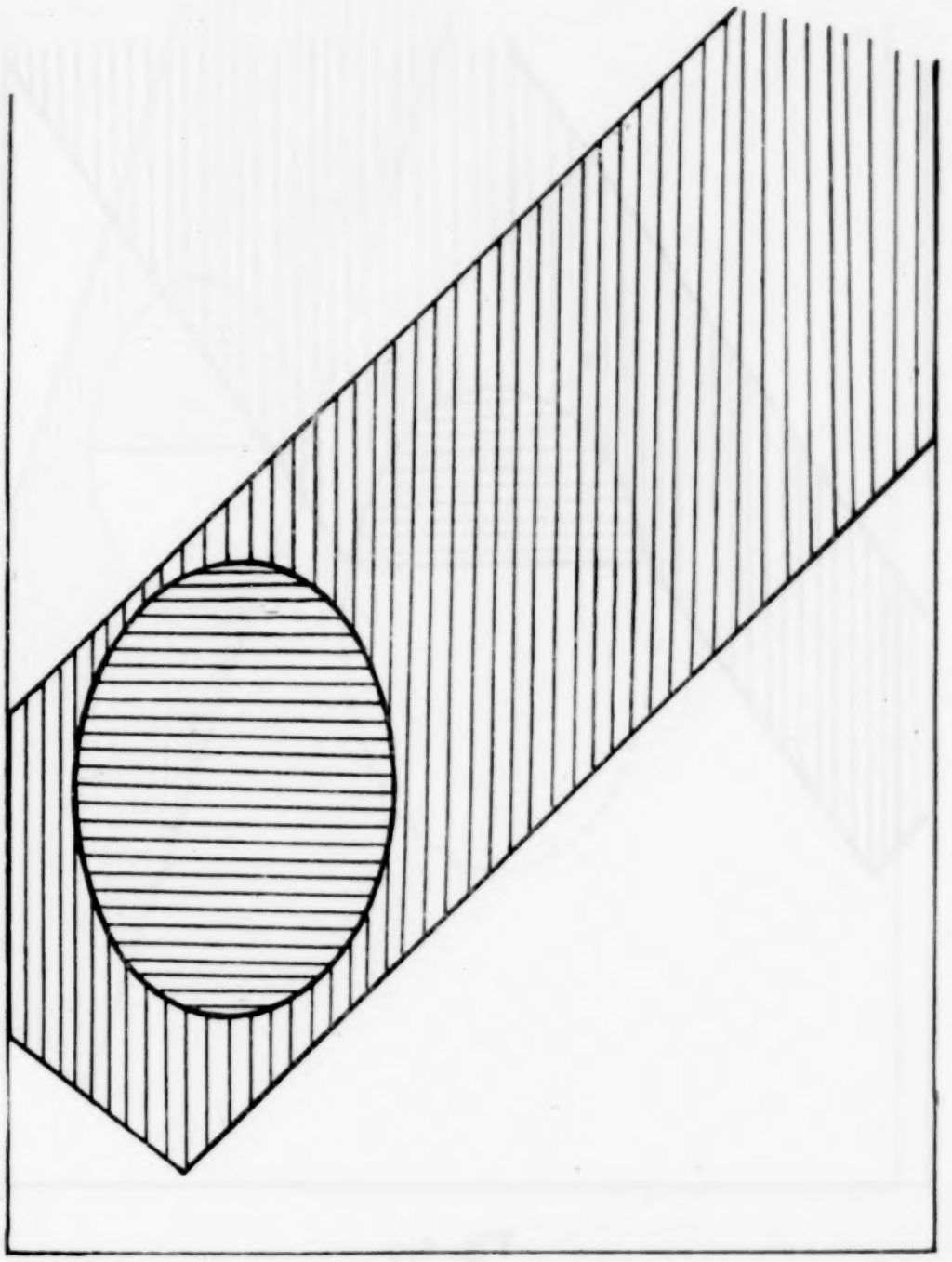


Fig. 3.

2. Wird das Entmischungsgebiet von der Löslichkeitskurve geschnitten, so daß der maximale Mischpunkt stabil bleibt, so erhalten wir:

a) bei symmetrischem Schnitt den weitverbreiteten Fall des Schmelzens unter der Lösung (Fig. 4) — als Beispiel sei das System p-Toluidin—Wasser erwähnt;

[1] HUDSON, *Zeitschr. phys. Chem.* **47** (1904), 113.

b) bei asymmetrischem Schnitt das Diagramm Fig. 5. Wie aus der Skizze ersichtlich ist, geht die eine flüssige Phase am unteren Schnittpunkt in feste Form über, um beim oberen wieder unter der Lösung zu schmelzen. Für eine derartige Erscheinung ist bis jetzt noch kein Beispiel bekannt, wie ihre Realisierbarkeit überhaupt fraglich erscheint.

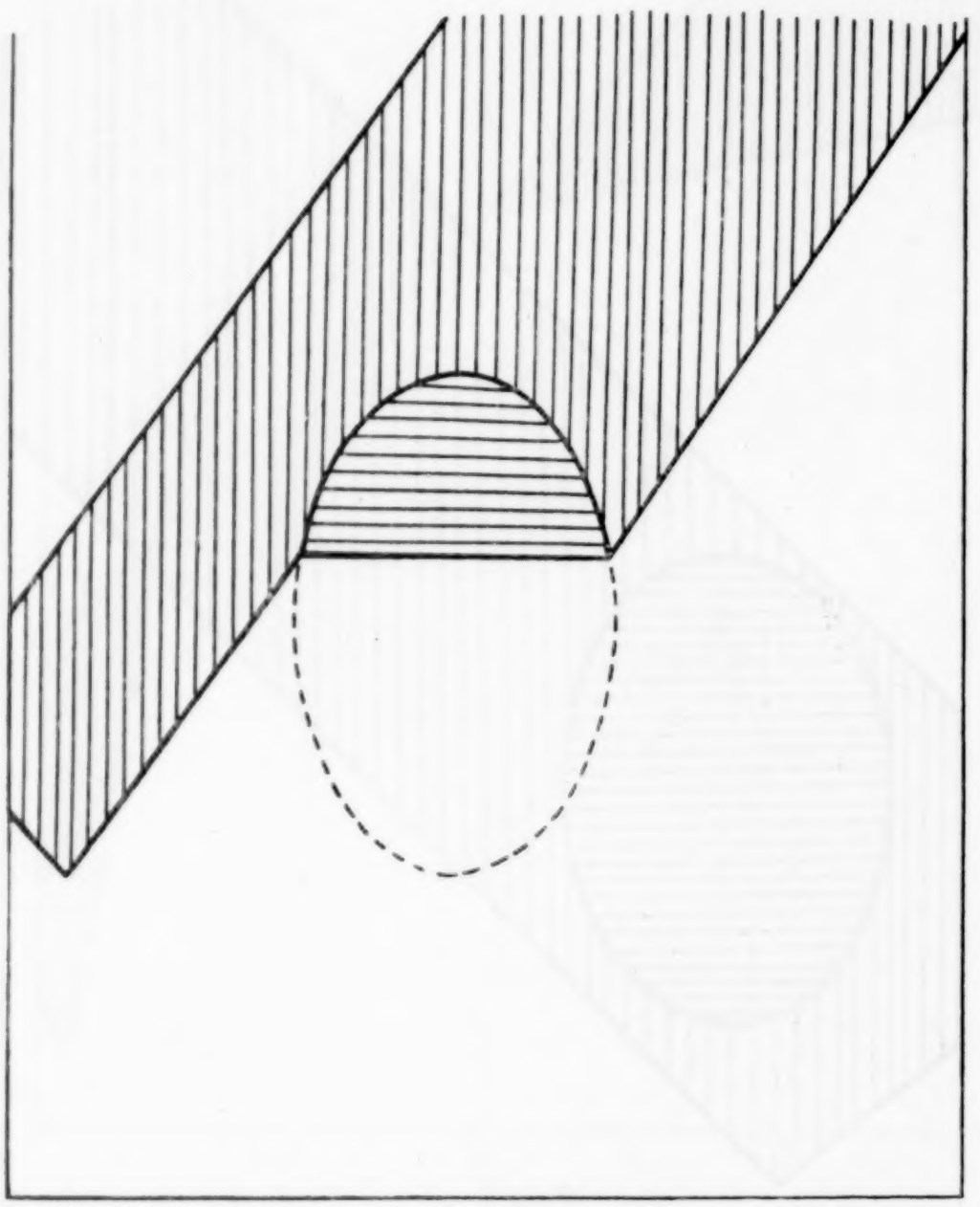


Fig. 4.

3. Wenn das Entmischungsgebiet nur von der kritischen Kurve geschnitten wird (Fig. 6), so bleibt der minimale Mischpunkt stabil. Die Zahl der hierhergehörigen Beispiele ist eine verhältnismäßig geringe, so daß es möglich ist, eine Übersicht über dieselben zu geben. Der erste Fall dieser Art wurde von GUTHRIE[1] an den Systemen Di- und Triäthylamin—Wasser entdeckt. ROTHMUND[2]

[1] GUTHRIE, *Phil. Mag.* [5], **18** (1884), 500.

[2] ROTHMUND, *Zeitschr. phys. Chem.* **26** (1898), 433.

konnte in seiner eingehenden Arbeit über die TX-Diagramme zweier flüssiger Phasen nur das System β-Kollidin—Wasser hinzufügen, während KUENEN[1] dieselbe Erscheinung bei den Systemen Äthan-, Athyl-, Propyl- und Butylalkohol, ATEN[2] bei den Systemen Pyridin—Methyljodid, BÜCHNER[3] bei den Systemen Chrysen—Äther, Thymol—, Nitrobenzol—, o-Nitrophenol—Kohlendioxyd, und FLASCHNER[4] bei den Systemen Methyl— und Äthylpiperidin—Wasser antrafen.

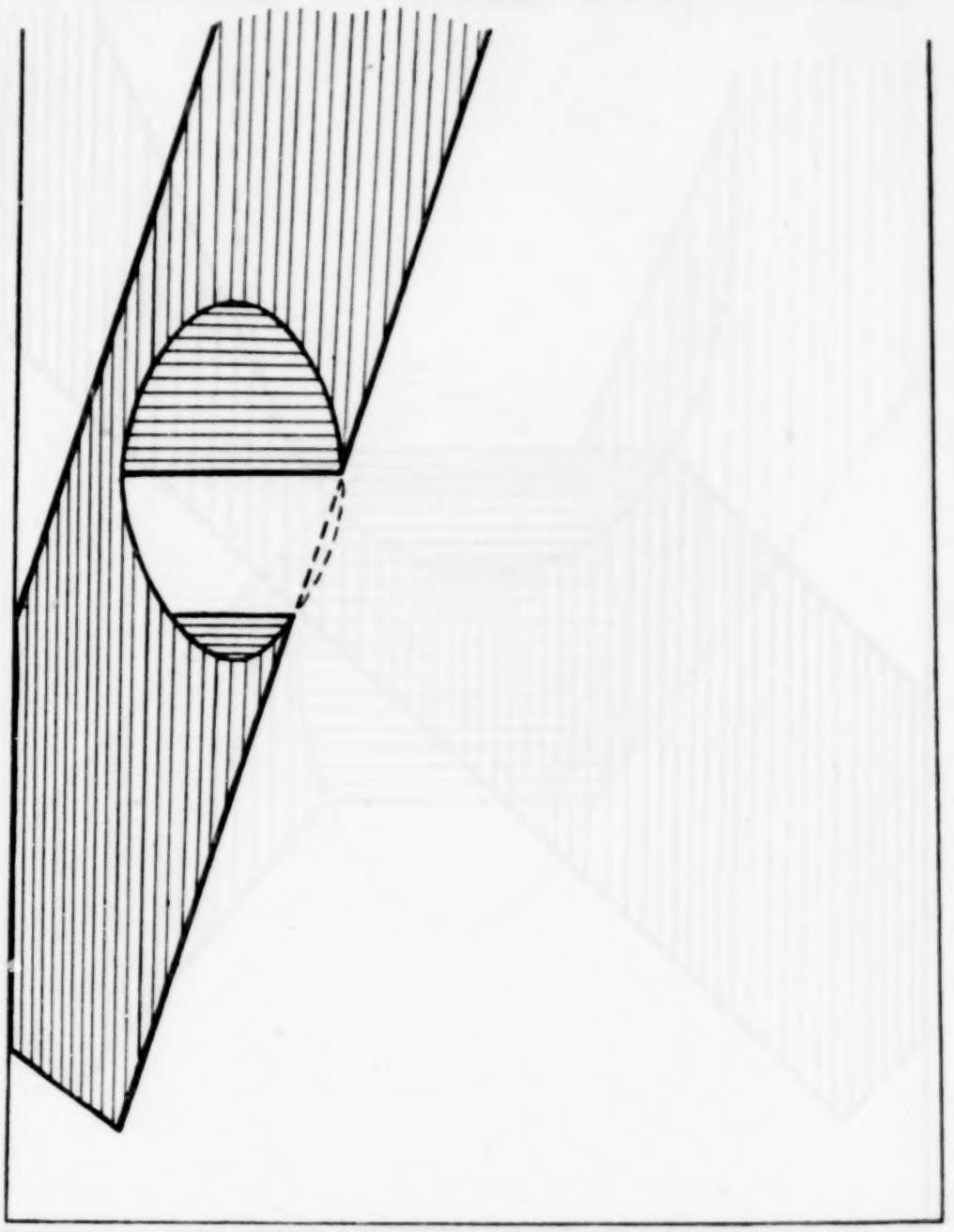


Fig. 5.

4. Als vierte Klasse läßt sich der Fall unterscheiden, in welchem das Entmischungsgebiet sowohl von der Löslichkeitskurve,

---

[1] KUENEN, *Zeitschr. phys. Chem.* **28** (1899), 342.
[2] ATEN, *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1905), 124.
[3] BÜCHNER, *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906), 665.
[4] FLASCHNER, *Zeitschr. phys. Chem.* **62** (1908), 493.

wie auch von der kritischen Kurve geschnitten wird. Je nach der Lage der Schnitte zu den Punkten, an welchen die koexistierenden flüssigen Phasen die geringste gegenseitige Löslichkeit aufweisen, mit anderen Worten die Entmischung einen Maximalwert erreicht, und je nach Lage der Schnitte kann diese Klasse wieder in Unterabteilungen eingeteilt werden.

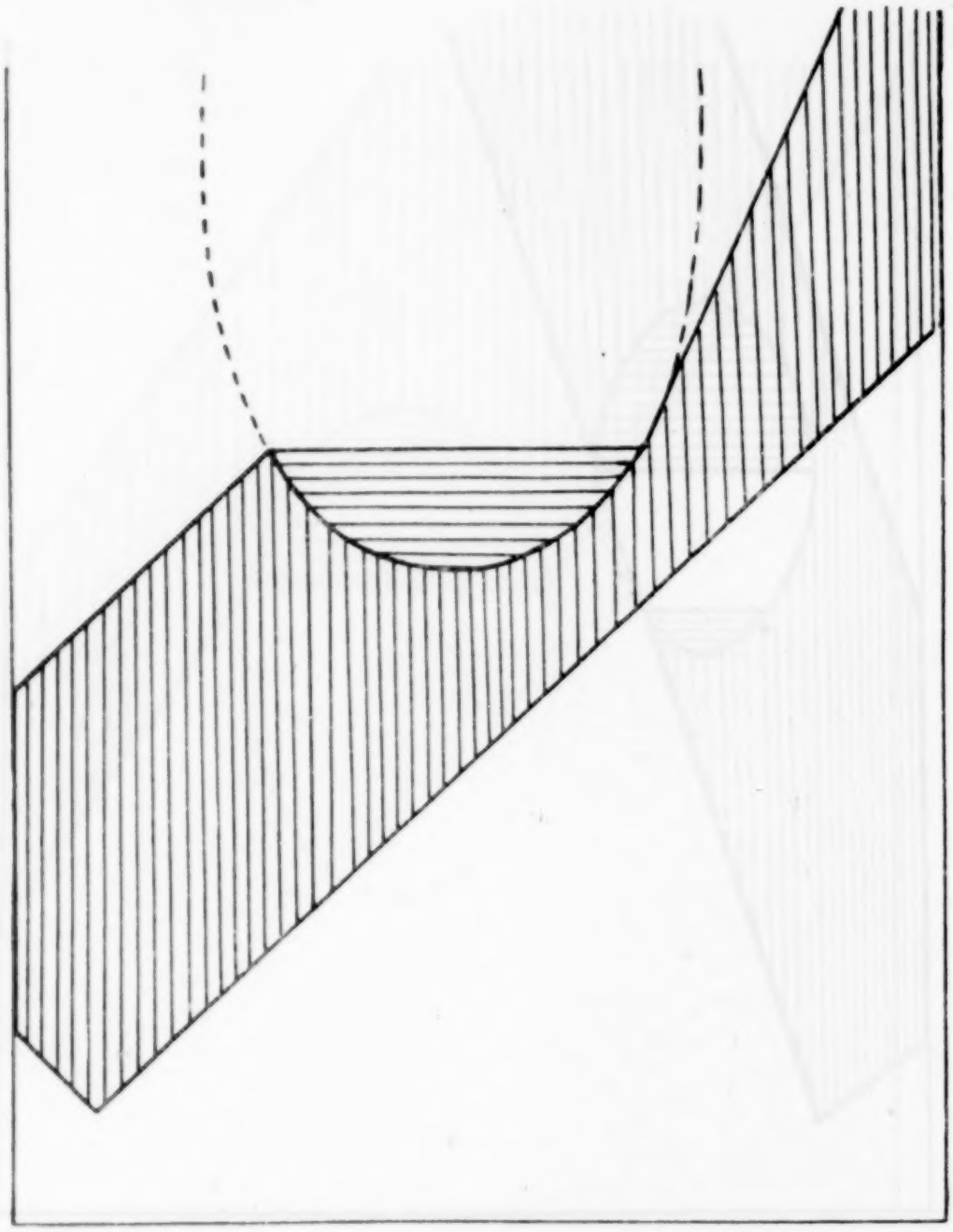


Fig. 6.

a) Die Schnittlinien liegen auf beiden Seiten der Temperaturen maximaler Entmischung, so daß mit steigender Temperatur die gegenseitige Löslichkeit der flüssigen Phase erst ab- und dann wieder zunimmt (Fig. 7). Beispiele unbekannt.

b) Die Schnittlinien liegen oberhalb dieser Entmischungsmaxima. Die Löslichkeit nimmt dann mit steigender Temperatur zu (Fig. 8). Beispiel: Bromoform—Kohlendioxyd.[1]

[1] Büchner, l. c.

c) Die Schnittlinien liegen unterhalb der Entmischungsmaxima; die Löslichkeit muß dann mit steigender Temperatur abnehmen (Fig. 9). Beispiele: o-Chlornitrophenol—, m-Chlorphenol— und Urethan—Kohlendioxyd.[1]

d) Bei Annahme eines asymmetrischen Schnittes bleibt, wie aus Fig. 10 ersichtlich, der minimale Mischpunkt stabil. Wie in

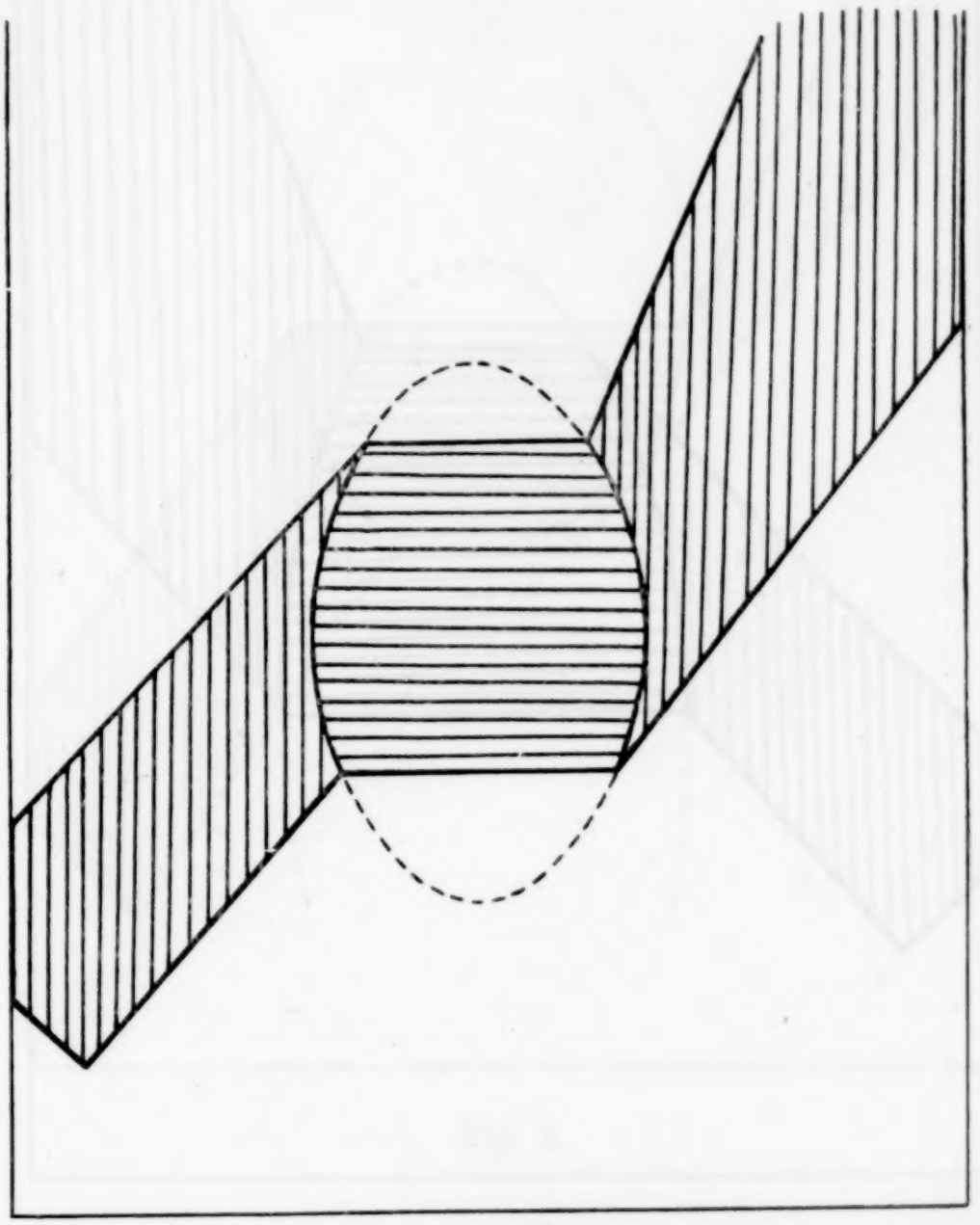


Fig. 7.

Gruppe B 2b (Fig. 5), geht die eine flüssige Phase beim Schnittpunkte der Entmischungskurve mit der Löslichkeitskurve in festen Zustand über, um beim zweiten Schnittpunkte wieder zu schmelzen. Schneidet die Löslichkeitskurve nicht nur die Entmischungskurve, sondern auch die kritische Kurve (Fig. 11), so ist der untere Schnittpunkt der einzige Quadrupelpunkt, während an Stelle des oberen ein kritischer Endpunkt der gesättigten Lösung tritt, ganz analog

[1] Büchner, l. c.

dem oberen Schnittpunkte der Gruppe A 2 (Fig. 2). Als Beispiel für diese Gruppe ist das von WALDEN und CENTNERSZWER ausgearbeitete System Kaliumjodid—Schwefeldioxyd anzuführen.

5. Kommt die Löslichkeitskurve mit der kritischen Kurve zum Schnitte, so daß das ganze Entmischungsgebiet metastabil wird, so

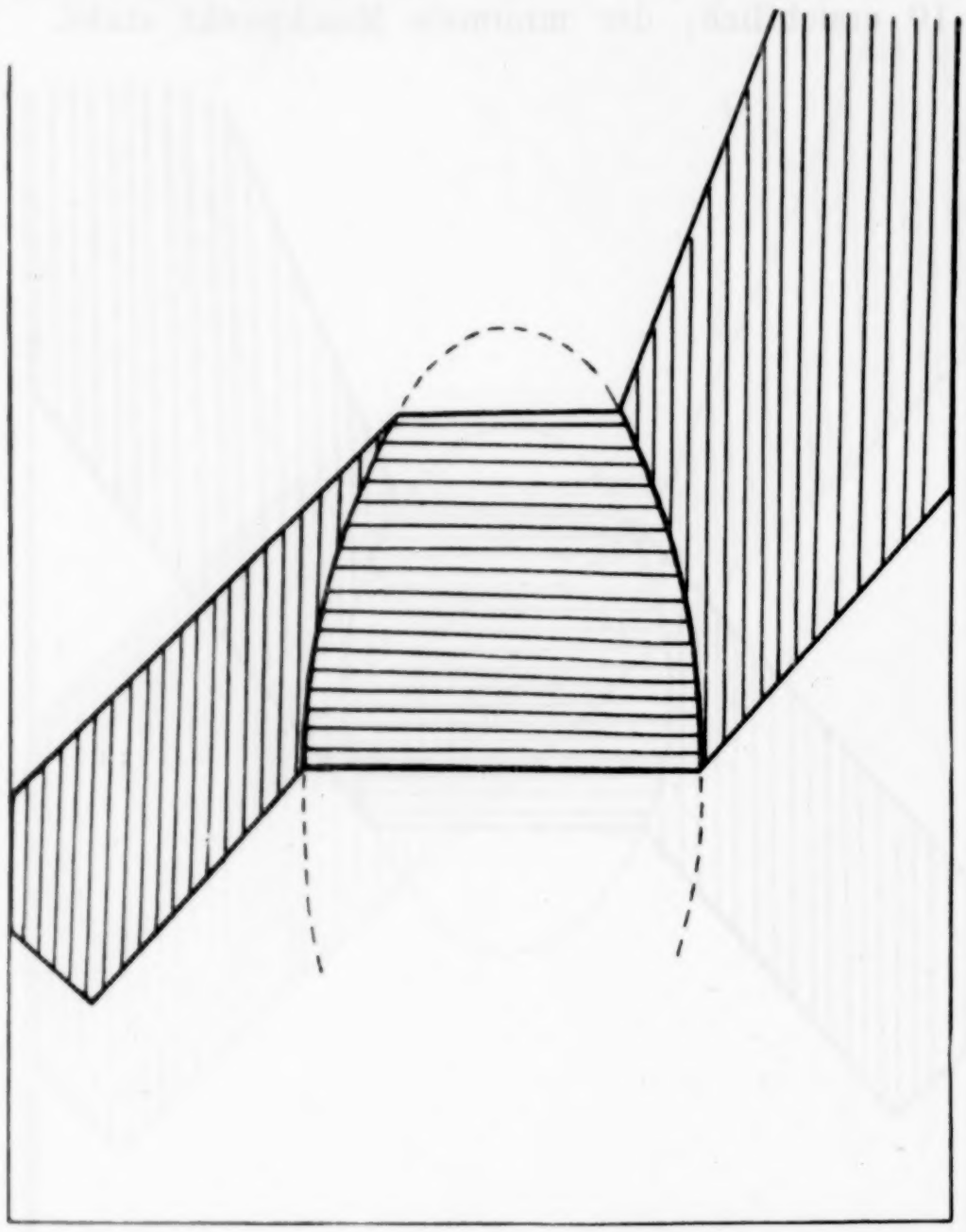


Fig. 8.

sind die Diagramme in ihren TX-Projektionen vom Fall A 2 (Fig. 2) nicht zu unterscheiden.

In allen den eben angeführten Fällen ist annähernde Symmetrie des Entmischungsgebietes vorausgesetzt, was jedoch in vielen Fällen nicht zuzutreffen scheint. Die Entmischungsmaxima können auch bei verschiedenen Temperaturen liegen, so daß in dem Temperaturintervall zwischen beiden die Kurve für die heterogene Flüssigkeit im gleichen Sinne verlaufen kann. Ferner wäre es möglich, daß mehr als ein Entmischungsgebiet mit paarweise mischbaren flüssigen

Phasen auftreten könnte. Aus der großen Zahl der dann möglichen Überschneidungen würden sich vielleicht manche der gefundenen unregelmäßigen Formen von Entmischungsgebieten leicht erklären lassen.

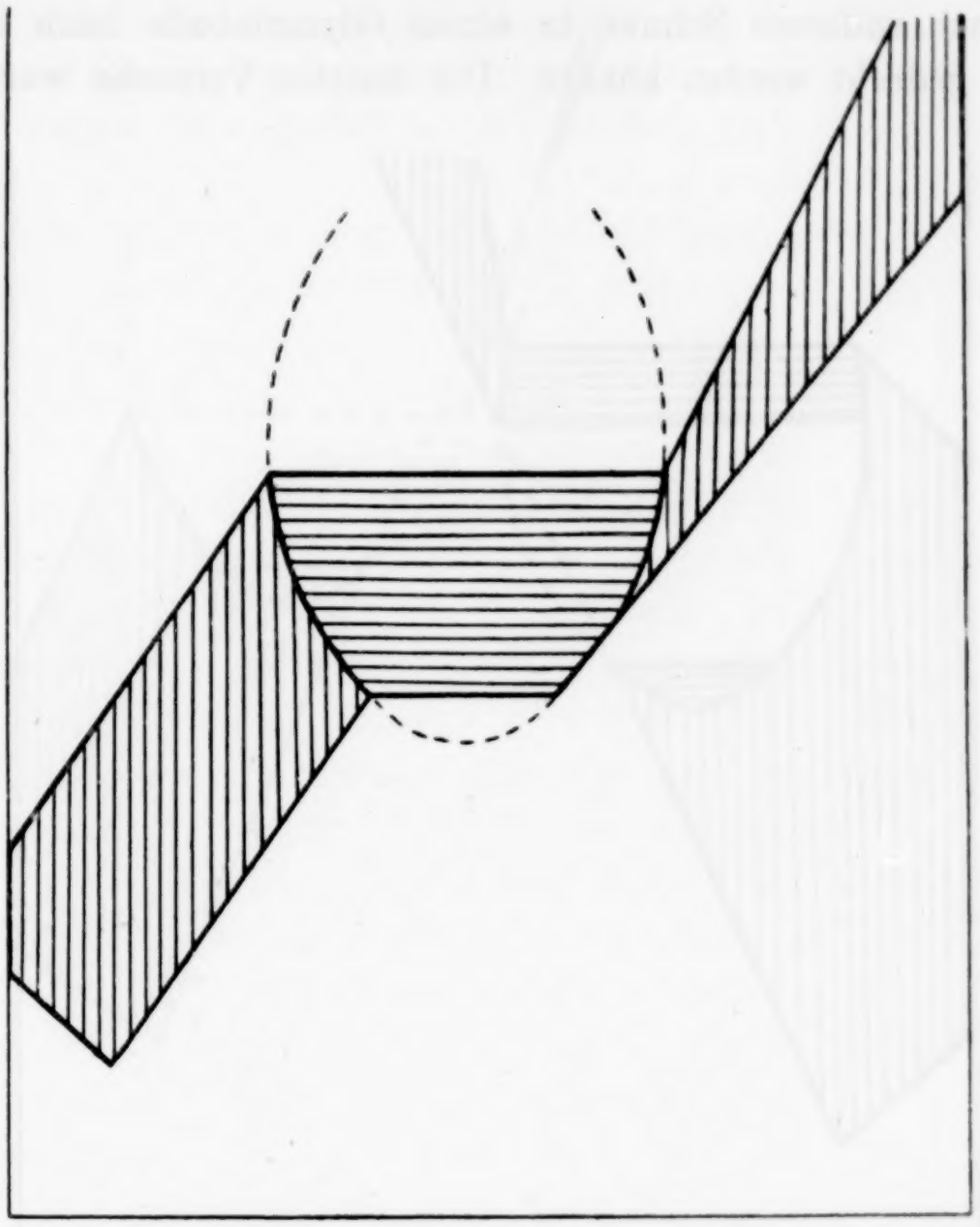


Fig. 9.

Experimentelles.

Die bei den Versuchen angewendete Apparatur war im Prinzip dieselbe, wie die von WALDEN und CENTNERSZWER gebrauchte. Eine Probe des trockenen Salzes wurde in ein einseitig geschlossenes Röhrchen eingebracht, sorgfältig getrocknetes Ammoniak resp. Schwefeldioxyd in der von den genannten Autoren beschriebenen Weise mittels Alkohol und festem Kohlendioxyd kondensiert und nach Abpumpen der ersten, etwaige Fremdgase enthaltenden Dämpfe abgeschmolzen. Die Röhrchen bestanden aus einem Glase der Firma Greiner & Friedrichs, Stützerbach, und hatten einen

Durchmesser von ungefähr 7 mm bei einer Wandstärke von 1 mm. Derartige Röhrchen widerstehen einem Drucke von ungefähr 120 bis 130 Atm. ohne beträchtlicherem Bruche. Nach Füllung der Röhrchen wurden dieselben an einem Rade befestigt, welches mit Hilfe einer endlosen Schnur in einem Glyzerinbade nach Belieben langsam gedreht werden konnte. Die meisten Versuche wurden mit

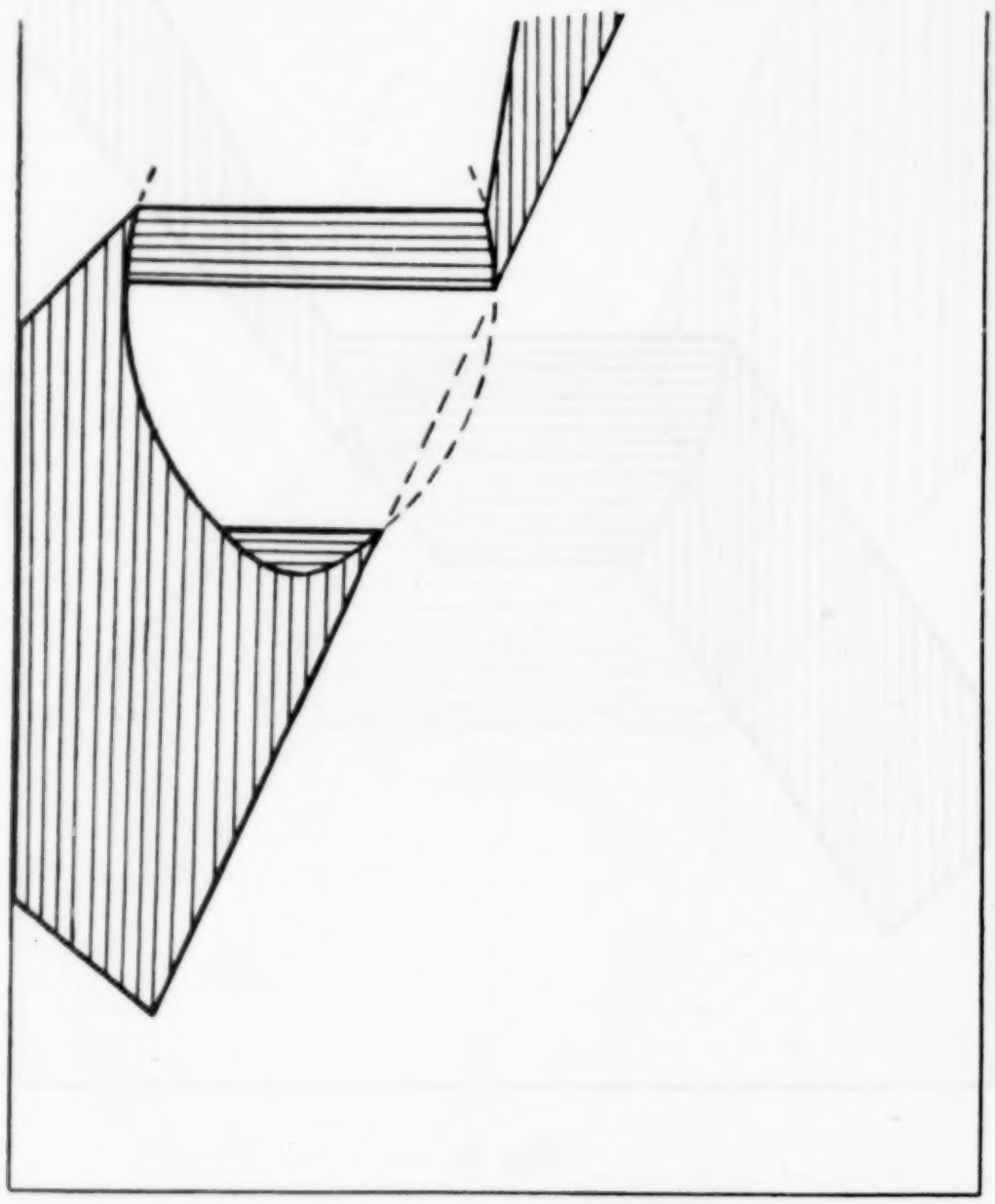


Fig. 10.

verschiedenen konzentrierten Lösungen ausgeführt; doch wurde auf die genaue Konzentration kein Wert gelegt, da für diese Versuche in erster Linie die Konzentration der flüssigen Phase von Interesse ist, dieselbe aber aus der Gesamtkonzentration nur bei Kenntnis des Druckes und der Zusammensetzung des Dampfes mit genügender Genauigkeit berechnet werden kann. Die Versuche sind daher von vornherein nur rein qualitativ angelegt worden, mit dem einzigen Zwecke, zu entscheiden, in welche der genannten Gruppen das betreffende System einzuordnen ist. Die genauen Zustandsdiagramme

der Systeme werden mit Hilfe eines CAILLETETschen Apparates, welcher sich in Konstruktion befindet, ausgearbeitet werden, und der Verfasser hofft in bälde auf diese Erscheinungen zurückkommen zu können.

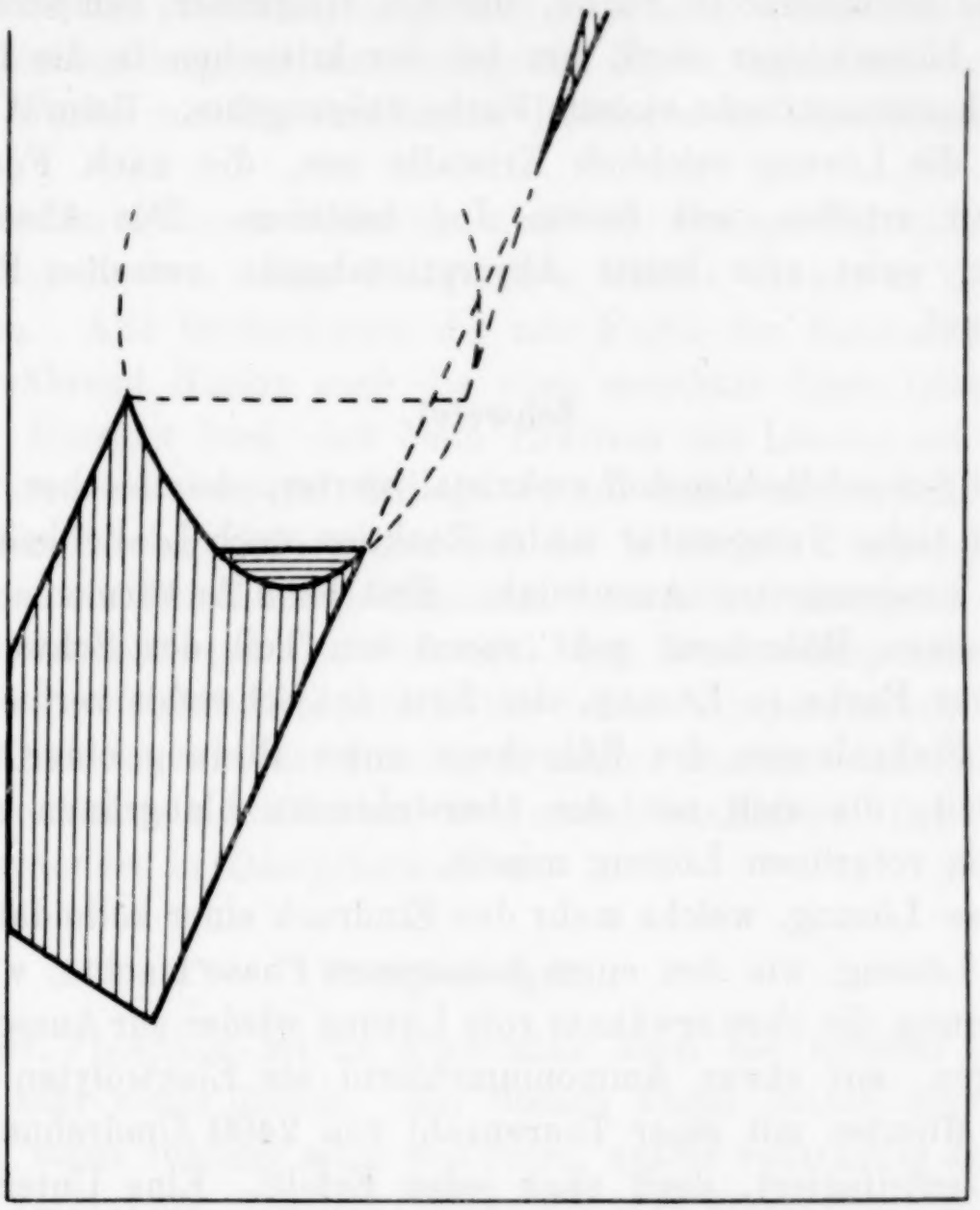


Fig. 11.

Als Kriterium für die Löslichkeit resp. Unlöslichkeit der Systeme diente in den vorliegenden Versuchen die kritische Temperatur der Lösung und die Korrosion an einzelnen Kristallen.

Versuchsdaten.

Jod.

Jodkristalle zerfallen beim Zusammenbringen mit Ammoniak bei tiefer Temperatur zu einem rotbraunen Pulver, welches sich beim Anwärmen mit schwachgelber Farbe löst, beim Abkühlen auf -80^0 aber nicht wieder zur Ausscheidung gebracht werden konnte. Bei

einer Temperatur wenig über der kritischen des Ammoniaks geht die Lösung unverändert in Dampfform über.

In Schwefeldioxyd ist Jod in der Kälte wenig löslich, sehr leicht dagegen bei höherer Temperatur. Die Lösung besitzt eine leuchtend karmoisinrote Farbe, die mit steigender Temperatur allmählich blaustichiger wird, um bei der kritischen in die für Joddampf charakteristische violette Farbe überzugehen. Beim Abkühlen scheidet die Lösung reichlich Kristalle aus, die nach Form und Farbe zu urteilen, aus freiem Jod bestehen. Das Absorptionsspektrum weist eine breite Absorptionsbande zwischen Rot und Violett auf.

Schwefel.

Aus Schwefelkohlenstoff umkristallisierter, rhombischer Schwefel zeigt bei tiefer Temperatur weder Reaktion noch Löslichkeit in dem auf ihm kondensierten Ammoniak. Erst beim Anwärmenlassen des geschlossenen Röhrchens geht zuerst ein Teil des Schwefels mit blaugrüner Farbe in Lösung, der Rest des Schwefels zerfließt beim ruhigen Stehenlassen des Röhrchens unter Bildung einer tiefroten Flüssigkeit, die sich mit der überstehenden blaugrünen zu einer schmutzig rotgrünen Lösung mischt.

Diese Lösung, welche mehr den Eindruck einer kolloidalen (Suspension) Lösung, wie den einer homogenen Phase machte, wurde, in der Hoffnung, die oben erwähnte rote Lösung wieder zur Ausscheidung zu bringen, mit etwas Ammoniumchlorid als Elektrolyten versetzt und 15 Minuten mit einer Tourenzahl von 2400 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert, doch ohne jeden Erfolg. Eine Untersuchung mit dem Ultramikroskop und das Fehlen des Tyndallphänomens zeigte, daß die Lösung optisch leer und deshalb als echte Lösung zu betrachten ist, soweit das Fehlen des Tyndalleffektes als Beweis für die Echtheit einer Lösung angesehen werden kann. Ganz verdünnte Lösungen weisen rein blaue Farbe auf, bei steigender Schwefelkonzentration geht die Farbe der Lösung über Grün, und dem erwähnten schmutzigen Rotgrün in Tiefrot über. Die Absorptionsspektren dieser Lösungen zeigen bei hoher Verdünnung eine schmale Absorptionsbande in Gelb, welche sich mit steigender Konzentration mehr und mehr bis Grün verbreitert. Bei sehr hohen Schwefelkonzentrationen tritt neben der aufgehellten, breiten Bande eine zweite scharfe Bande an ungefähr derselben Stelle auf, an welcher die erste bei großer Verdünnung zuerst beobachtet wurde.

Beim Abkühlen bis -80^0 konnte weder eine Ausscheidung noch eine wesentliche Farbänderung beobachtet werden. Wurden die Röhrchen erhitzt, so zeigten die blaugrünen Lösungen keine Veränderung und gingen unter Beibehaltung der Farbe in Dampfform über, anders die schmutzig rotgrünen Lösungen, welche mit steigender Temperatur langsam eine blaugrüne Farbe annahmen und mit derselben Farbe wie die verdünnten Lösungen in Dampfform übergingen.

Unter den früheren Arbeiten über das System Schwefel—Ammoniak sind die von Gore, Franklin u. Kraus, Hugot u. Moissan[1] anzuführen. Alle beobachteten die rote Farbe der konzentrierteren Lösung, während Hugot auch die oben erwähnte blaue Lösung beschreibt. Moissan fand, daß beim Erhitzen der Lösung auf höhere Temperaturen eine zweite flüssige Phase unter allmählicher Entfärbung der Lösung auftritt und bei der kritischen Temperatur des Ammoniaks die eine flüssige Phase in Dampfform übergeht.

In Schwefeldioxyd ist Schwefel bei Zimmertemperatur sehr wenig löslich, beträchtlich jedoch bei hohen Temperaturen, so daß er beim Abkühlen aus der Lösung in langen Nadeln, wahrscheinlich in der monoklinen Modifikation, wiederauskristallisiert. Die Lösung geht unverändert in Dampfform über.

Phosphor (gelb).

Gelber Phosphor ist in Ammoniak auch bei höherer Temperatur nur sehr wenig löslich. Bei Stehen findet jedoch eine Reaktion statt, unter Bildung einer erst roten, später vollständig undurchsichtigen rotbraunen Lösung. Über die Art dieser Reaktion kann bis jetzt noch nichts Bestimmtes ausgesagt werden, ebensowenig über den Einfluß des Lichtes auf dieselben.

In Schwefeldioxyd ist gelber Phosphor kaum löslich, etwas jedoch bei höherer Temperatur, da bei Erkalten des Röhrchens die Ausscheidung kleiner gelber Tröpfchen an den Wandungen beobachtet werden konnte. Bei Temperaturen nahe der kritischen trübt sich die Lösung etwas unter Abscheidung eines weißen Niederschlages. Ob es sich hier um retrograde Löslichkeit, oder um eine Reaktion handelt, konnte nicht entschieden werden.

---

[1] Gore, *Proc. Roy. Soc.* **20** (1872), 44. — Franklin u. Kraus, *Am. Chem. Journ.* **20** (1898), 820—836. — Hugot, *Ann. chim. phys.* [7] **21** (1900), 5—87. — Moissan, *Compt. rend.* **1325** (1901), 510—518.

Phosphor (rot).

Roter Phosphor ist unlöslich in Ammoniak und auch bei Temperaturen; oberhalb der kritischen konnte keine Reaktion beobachtet werden.

In Schwefeldioxyd dagegen scheint er bei hohen Temperaturen etwas löslich zu sein, denn beim Abkühlen wurde eine geringe Ausscheidung eines roten Pulvers (wahrscheinlich unveränderter roter Phosphor) an der Wand des Röhrchens erhalten.

Wasser.

Wasser[1] ist sehr leicht in Ammoniak löslich. Bei Temperaturen bis -80^0 konnte keine Kristallausscheidung beobachtet werden, sondern die Lösung wurde sehr viskos und erstarrte endlich zu einem Gel. Beim Erhitzen geht die Lösung ohne Veränderung in Dampfform über.

Die Mischbarkeit von Wasser mit flüssigem Schwefeldioxyd ist eine beschränkte, so daß bei höheren Schwefeldioxydkonzentrationen zwei flüsssige Phasen erscheinen, deren maximaler Mischpunkt bei ungefähr 40^0 liegt. Beim Abkühlen scheidet sich ein festes Hydrat, nach Roozeboom[2] von der Zusammensetzung $SO_2.7\,H_2O$ aus, welches bei ungefähr 12^0 schmilzt. Die Lösung geht unverändert in Dampfform über.

Schwefelsäure.

Die reine ungefähr 95%ige konzentrierte Schwefelsäure zeigt mit Schwefeldioxyd bei Zimmertemperatur beschränkte Mischbarkeit. Der maximale Mischpunkt der beiden Lösungen liegt bei ungefähr 140^0. Bei der kritischen Temperatur geht die Lösung unverändert in Dampfform über.

Äthyläther.

Äthyläther und Ammoniak zeigen bei tiefen Temperaturen beschränkte Mischbarkeit; der maximale Mischpunkt der beiden flüssigen Phasen liegt unter Zimmertemperatur, so daß die Komponenten bei höherer Temperatur also vollständige Mischbarkeit aufweisen; dasselbe ist auch bei der kritischen Temperatur der Fall.

---

[1] Rupert, *Journ. Am. Chem. Soc.* **31** (1909), 866; **32** (1910), 748. — Smits und Postma, *Chem. Centrbl.* **1910** I, 1217.

[2] *Rec. Pays-Bas* **3** (1884), 29; *Zeitschr. phys. Chem.* **2** (1888), 449; *Rec. Pays-Bas* **4** (1885), 66. — Ostwald, Lehrbuch d. allgem. Chemie II, 2, S. 894 bis 901.

Natriumchlorid.

Natriumchlorid ist in Ammoniak bei Zimmertemperatur ziemlich löslich. Bei steigender Temperatur scheidet sich das Salz in Form spitzer Oktaeder aus. Nach JOANNIS[1] soll das Salz mit Ammoniak die Verbindung $NaCl.5NH_3$ eingehen, nach Versuchen Herrn LEES im hiesigen Laboratorium kommt jedoch der Verbindung die Formel $2NaCl.5NH_3$ zu.

Natriumchlorid ist unlöslich in Schwefeldioxyd.

Natriumbromid.

Natriumbromid ist in Ammoniak bei tieferen Temperaturen sehr wenig, bei höheren dagegen sehr leicht löslich und geht mit dem Lösungsmittel in Dampfform über.

Natriumjodid.

Natriumjodid ist in Ammoniak bedeutend löslicher als das Bromid und geht wie dieses bei der kritischen Temperatur unverändert in Lösung über.

In Schwefeldioxyd ist das Salz beträchtlich löslich. Beim Anwärmen scheidet sich die Lösung in zwei flüssige Phasen. Bei höheren Temperaturen tritt eine irreversible Reaktion ein.

Natriumazid.

Natriumazid ist in Ammoniak leicht löslich und verhält sich bei der kritischen Temperatur wie Natriumbromid.

In Schwefeldioxyd ist dieses Salz unlöslich.

Natriumsulfit.

Natriumsulfit ist unlöslich in Schwefeldioxyd.

Kaliumchlorid.

Bei Zimmertemperatur ist Kaliumchlorid beträchtlich löslicher als bei tiefer. Bei höheren Temperaturen scheidet sich das feste Salz aus, so daß die Löslichkeit als eine retrograde zu betrachten ist.

In Schwefeldioxyd ist dieses Salz sehr wenig löslich.

Kaliumbromid.

Kaliumbromid ist in Ammoniak löslicher als das Chlorid und scheidet bei höherer Temperatur wie dieses festes Salz aus.

Sehr wenig löslich in Schwefeldioxyd.

---

[1] JOANNIS, *Compt. rend.* **112** (1891), 337—339. 393.

Kaliumjodid.

In Ammoniak sehr leicht löslich und geht mit demselben in Dampfform über.

In Schwefeldioxyd ist dieses Salz sehr leicht mit tief gelber Farbe löslich. Das Absorptionsspektrum zeigt außer der Absorption von Blau und Violett keine besonderen Eigentümlichkeiten. Bei tiefen Temperaturen scheiden sich aus der Lösung rotgelbe Kristalle aus, denen nach WALDEN und CENTNERSZWER[1] die Zusammensetzungen $KJ.4SO_2$ resp. $KJ.15SO_2$ zukommen, bei höherer Temperatur trennt sich die Lösung in zwei flüssige Phasen, deren kritisches Minimum nach den eben genannten Autoren bei 77.3° liegt. Bei weiterem Steigen der Temperatur erstarrt die eine Flüssigkeit zu einer hellgelben Kristallmasse, die sich beim Erkalten wieder verflüssigt. Konzentrierte Lösungen dieses Salzes trüben sich schon nach wenigen Tagen, während verdünntere wesentlich stabiler sind.

Kaliumazid.

Die Löslichkeit von Kaliumazid in Ammoniak und das Verhalten der Lösungen steht dem des Kaliumbromids sehr nahe.

In Schwefeldioxyd ist das Salz nur sehr wenig löslich, bei 120° färbte sich das Salz gelb und unter Feuererscheinung trat eine heftige Explosion ein.

Kaliumcyanid.

Kaliumcyanid ist in Ammoniak wenig löslich, beim Erhitzen trat bei 65° Ausscheidung von Kristallen ein.

In Schwefeldioxyd ist dieses Salz unlöslich, bei Erhitzen überziehen sich die unveränderten Kristalle mit einem leichten braunen Anflug, der beim Erkalten nicht wieder verschwindet.

Kaliumcyanat.

In Ammoniak schwer, in Schwefeldioxyd unlöslich.

Kaliumthiocyanat.

Leicht löslich in Ammoniak und geht mit demselben in Dampfform über.

Die Löslichkeit in Schwefeldioxyd ist recht bedeutend. Bei 65° scheidet die Lösung eine zweite flüssige Phase in Gestalt eines

[1] l. c.

gelben Oles ab. Bei 150° tritt eine leichte Trübung der Lösung auf, die beim Abkühlen nicht mehr verschwindet.

Kaliumferrocyanid.

Unlöslich in Ammoniak. Die feste Substanz überzieht sich in der Kälte mit einem rotbraunen Überzug, der bei höherer Temperatur in einen blauen übergeht.

Kaliumnitrat.

KNO_3 ist in Ammoniak verhältnismäßig schwer löslich, beim Erhitzen der Lösung findet Ausscheidung des festen Salzes statt.

Kaliumchlorat.

$KClO_3$ ist in Ammoniak wenig löslich und scheidet bei 100° das Salz in Kristallen wieder aus.

Ammoniumchlorid.

NH_4Cl ist in Ammoniak von gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht löslich, wenig dagegen bei tiefer Temperatur. Die Lösung trennt sich beim Erhitzen bei ungefähr 80° in zwei flüssige Phasen.

In SO_2 ist das Salz unlöslich.

Ammoniumbromid.

NH_4Br ist bei gewöhnlicher Temperatur in Ammoniak sehr leicht löslich und geht mit dem Ammoniak in Dampfform über.

NH_4Br ist in Schwefeldioxyd ziemlich löslich. Bei 120° scheidet die Lösung eine zweite flüssige Phase aus, die eine flüssige Phase verdampft bei 155°, während die andere bei 160° in festen Aggregatzustand übergeht.

Ammoniumjodid.

NH_4J ist in Ämmoniak außerordentlich leicht löslich (bei Zimmertemperatur im Ammoniakstrom unter Atmosphärendruck zerfließlich). Die Lösungen gehen unverändert im Dampfform über.

In Schwefeldioxyd ist NH_4J ebenfalls sehr leicht mit schwach gelber Farbe löslich. Aus der Lösung scheiden sich bei 40° gelbe Kristalle aus, doch, nach der gelben Farbe der Lösung zu urteilen, ist dieses Salz auch bei hohen Temperaturen noch beträchtlich löslich. In der Nähe der kritischen Temperatur färbt sich die Lösung schwach violett und geht mit dieser Farbe in Dampfform über. Nach Erkalten des Röhrchens verschwindet diese violette Farbe wieder vollständig.

Ammoniumazid.

NH_4N_3 ist in Ammoniak leicht löslich.[1] Die Lösung scheidet sich bei 110° in zwei flüssige Phasen.

Mit Schwefeldioxyd bildet dieses Salz ein gelbes Öl, welches mit einem Überschuß des Lösungsmittels nur beschränkte Mischbarkeit zeigt. Bei tiefer Temperatur erstarrt dieses Öl zu gelben Kristallen. Der maximale Mischpunkt der beiden flüssigen Phasen konnte wegen einer bei 90° eintretenden irreversiblen Reaktion nicht ermittelt werden. Bei dieser Temperatur verwandelt sich das gelbe Öl in eine weiße, feste Masse, die beim Abkühlen nicht wieder in Lösung geht.

Ammoniumthiocyanat.

NH_4SCN ist außerordentlich leicht in Ammoniak löslich (zerfließlich bei gewöhnlicher Temperatur unter Atmosphärendruck)[2] und geht zusammen mit diesem in Dampfform über.

In Schwefeldioxyd ist dieses Salz ebenfalls recht leicht löslich. Beim Erhitzen auf 100° scheidet die Lösung ein gelbes Ol aus; bei 150° findet eine Reaktion unter Ausscheidung einer orangefarbigen festen Masse statt, die beim Abkühlen nicht wieder in Lösung geht.

Ammoniumnitrat.

Die Lösung dieses in Ammoniak außerordentlich leicht löslichen (zerfließlichen) Salzes, ist schon seit langer Zeit unter dem Namen Diverssche Flüssigkeit bekannt. Beim Erhitzen ging die Lösung unverändert in Dampfform über.

Ammoniumcarbonat.

Ammoniumcarbonat ist bei tiefen Temperaturen praktisch unlöslich in flüssigem Ammoniak, wie schon von Franklin und Kraus[3] gezeigt wurde, bei höheren Temperaturen ist die Löslichkeit jedoch beträchtlich. Die Lösung geht unverändert in Dampfform über. Beim Erkalten der Lösung kristallisiert das Salz in schönen Kristallen wieder aus. Ein Überschuß an festem Salz schmilzt bei höherer Temperatur unter Bildung einer zweiten flüssigen Phase. Der maximale Mischpunkt der beiden Flüssigkeiten ist metastabil, da die eine Lösung schon vorher ihren kritischen Punkt erreicht.

---

[1] Browne und Houlehan, *Journ. Am. Chem. Soc.* **33** (1911), 1742; **35** (1913), 649.

[2] Bradley und Alexander, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **33** (191), 15—24.

[3] l. c.

Ammoniumsulfat.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Salz vollständig unlöslich[1] in Ammoniak, bildet aber mit ihm eine Verbindung $(NH_4)_2SO_4 . 3NH_3$, welche bei Temperaturen bis zu 145° bei Gegenwart von flüssigem Ammoniak keine Veränderung zeigt, die auf einen Zerfall der Verbindung schließen ließ. Bei hohen Temperaturen scheint das Salz etwas löslich zu sein.

Mit Schwefeldioxyd bildet das Salz unter den herrschenden Bedingungen weder eine Verbindung noch zeigt das Salz irgend welche Löslichkeit.

Hydroxylaminhydrochlorid.

$NH_2OH.HCl$ ist leicht in Ammoniak löslich. Die Lösung trennt sich bei 120° in zwei flüssige Phasen.

Hydrazinmonohydrochlorid.

$N_2H_4.HCl$ ist in Ammoniak leicht löslich und bildet mit demselben bei 105° zwei flüssige Phasen.

Hydrazinsulfat.

$N_2H_2.H_2SO_4$ geht mit Ammoniak die Reaktion:

$$N_2H_4.H_2SO_4 + 2NH_3 \rightleftarrows (NH_3)_2.H_2SO_4 + N_2H_4$$

ein, die wie schon früher gezeigt wurde,[2] eine reversible ist. Bei großem Überschuß an Ammoniak liegt das Gleichgewicht auf Grund der großen Löslichkeit des Hydrazins und der außerordentlich geringen des Ammoniumsulfats fast vollständig auf der rechten Seite der Gleichung. Der Versuch wurde mit geringer Ammoniakkonzentration ausgeführt und es zeigte sich, daß das als voluminöser Niederschlag ausgeschiedene Ammoniumsulfat bei höherer Temperatur zum Teil wieder in Lösung ging, das Gleichgewicht also unter diese Bedingungen wieder nach links verschoben wurde.

In Schwefeldioxyd konnte weder Reaktion noch Löslichkeit beobachtet werden.

---

[1] Franklin und Kraus, l. c.

[2] Browne und Welsh, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **33** (1911), 1728—1734. — Browne und Houlehan, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **33** (1911), 1743—1742. — Friedrichs, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **35** (1913), 244—247: *Zeitschr. angew. Chem.* **26** (1913), 201—203.

Calciumchlorid.

$CaCl_2$ bildet mit Ammoniak die Maximalverbindung $CaCl_2 . 8NH_3$, welche sich auch bei hohen Temperaturen als unlöslich in Ammoniak erwies. Irgend eine Veränderung des Ammonates, die auf eine Umwandlung deuten würde, konnte nicht beobachtet werden.

Bariumnitrat.

$Ba(NO_3)_2$ reagiert mit dem auf ihm kondensierten Ammoniak unter starkem Aufquellen zu einer Verbindung, deren Zusammensetzung noch nicht ermittelt werden konnte. Dieses Ammonat ist bei tiefer Temperatur nur schwer, bei Zimmertemperatur dagegen leicht löslich in Ammoniak. Beim Erhitzen der verdünnten Lösung scheidet sich bei 100° eine zweite flüssige Phase ab.

Strontiumnitrat.

Strontiumnitrat ist in Ammoniak leicht löslich. Die Lösung trennt sich bei 80° in zwei flüssige Phasen.

Merkurichlorid.

$HgCl_2$ löst sich verhältnismäßig leicht in Ammoniak, doch ist diese Lösung nur in engen Grenzen mit Ammoniak mischbar, so daß bei Verwendung eines Überschusses von Ammoniak bei Zimmertemperatur zwei flüssige Phasen auftreten. Bei tiefen Temperaturen scheidet die eine flüssige Phase Kristalle aus denen nach Franklin[1] die Zusammensetzung $HgCl_2 . 12NH_3$ zukommen soll, doch nach in nächster Zeit zu veröffentlichenden Versuchen des Verfassers als ein Hexammonat erkannt wurde, während dem Quadrupelpunkte, bei welchem die beiden flüssigen, die erwähnte feste Phase und Gas sich im Gleichgewicht befinden, ungefähr die von Franklin behauptete Zusammensetzung entspricht. Bei höherer Temperatur oder Konzentration tritt Ammonolyse ein nach der Gleichung:

$$HgCl_2 + 2NH_3 \rightleftharpoons NH_2HgCl + NH_4Cl^1.$$

Aus dem eben erwähnten Umstande war es auch nicht ohne weiteres möglich die maximale kritische Temperatur der beiden flüssigen Phasen zu erreichen. Durch geringes Ansäuern der Lösung mit Ammoniumchlorid gelang es die beiden flüssigen Phasen bei 55° zur vollständigen Mischung zu bringen ohne bedeutendere

[1] Franklin, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **47** (1912), 361—397.

Ammonolyse. Bei Erhitzen auf 60° traten zwei neue flüssige Phasen auf. Durch Zusatz von sehr viel Ammoniumchlorid gelang es das Maximum soweit zu erniedrigen, daß die beiden Komponenten bei Zimmertemperatur in allen Verhältnissen mischbar waren.

Merkurijodid.

HgJ_2 ist bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefeldioxyd sehr wenig löslich, mehr bei höherer Temperatur. Bei ungefähr 130° wandelt sich das rote Salz in seine gelbe Modifikation um, ein Vorgang, der erst nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur rückläufig wurde. Beim Erkalten des Röhrchens schieden sich wenige erst gelbe später rote Nadeln aus.

Merkuricyanid.

$Hg(CN)_2$ ist in Ammoniak sehr leicht löslich (zerfließlich). Eine Ausscheidung einer zweiten flüssigen Phase konnte nicht beobachtet werden.

In Schwefeldioxyd ist das Salz unlöslich.

Merkuronitrat.

$HgNO_3$ löst sich bei gewöhnlicher Temperatur teilweise unter Bildung eines grauen Niederschlages. Die Lösung scheidet bei 75° eine zweite flüssige Phase aus.

Cadmiumchlorid.

Unlöslich in Ammoniak und Schwefeldioxyd.

Stannochlorid.

$SnCl_2$ bildet mit Ammoniak eine gelbliche Verbindung von geringer Löslichkeit. Die Lösung trennt sich bei 120° in zwei flüssige Phasen. Ein Überschuß des festen Salzes schmilzt bei ungefähr 100° unter der Lösung.

Bleijodid.

Unlöslich in Ammoniak.

Wenig in Schwefeldioxyd mit schwach violetter Farbe. Verbindungen konnten nicht beobachtet werden.

Bleinitrat.

$Pb(NO_3)_2$ ist in Ammoniak leicht löslich. Die Lösung entmischt sich bei 45° unter Bildung einer zweiten flüssigen Phase.

Cuprinitrat.

An Stelle des wasserfreien Salzes wurde hier vom Ammonat desselben ($CuNO_3.4NH_3$) ausgegangen. Es wurde erhalten durch Umkristallisieren des wasserhaltigen Nitrats erst aus konzentrierter wässeriger Ammoniaklösung und darauf aus wasserfreiem Ammoniak. Das so erhaltene blaue Pulver wurde um die letzten Spuren Wasser zu entfernen im Ammoniakstrom 4 Stunden auf 100° erhitzt und in demselben erkalten lassen. Das so erhaltene Produkt löste sich leicht in Ammmoniak. Die tiefblaue Lösung trennt sich bei 50° in zwei flüssige Phasen, von denen die eine bei steigender Temperatur immer lichter die andere dagegen dunkler wird. In der Nähe der kritischen Temperatur ist die obere Lösung fast farblos. Bei 60° geht die tiefblaue Lösung in eine dunkelblaue, feste kristalline Verbindung, wahrscheinlich das Tetrammonat über. Beim Abkühlen schmilzt diese Verbindung bei 60° wieder unter der Lösung, unter Bildung der zuerst erwähnten zweiten flüssigen Phase.

Cuprichlorid.

Die beiden höchsten Ammonate dieses Salzes sind das hellblaue Hexammonat $CuCl_2.6NH_3$ und das tief indigoblaue Tetrammonat $CuCl_2.4NH_3$. Da hierdurch eine Umwandlung unter dem reinen Lösungsmittel (das System ist ein unlösliches) sich in einer Vertiefung der Farbe des Bodenkörpers bemerkbar machen müßte, und bis 145° keine derartige Erscheinung beobachtet werden konnte, sind auf den Dissoziationskurven dieses Systemes wenigstens unterhalb dieser Temperatur keine Umwandlungspunkte zu erwarten. Unter einer Lösung von Ammoniumchlorid in Ammoniak bildet sich jedenfalls infolge des niedrigeren osmotischen Ammoniakdruckes, nur das tiefblaue Tetrammonat. Auch hier konnte beim Erhitzen keine Umwandlung in das nächst niedrigere, grüne Diammonat nachgewiesen werden.

Cuprisulfat.

Dieses Salz bildet mit Ammoniak Verbindungen mit 5, 4, 2 und 1 Mol. Ammoniak. Das Penta- und Tetrammoniakat besitzen annähernd dieselbe ultramarinblaue Farbe. Das Pentammonat ist nur wenig heller, aber, nach der außerordentlichen Volumenvermehrung bei Absorption des letzten Moleküls Ammoniak zu urteilen, von bedeutend geringerer Dichte. Beim Erhitzen konnte weder Löslichkeit noch irgendwelche Anzeigen einer Umwandlung beobachtet werden.

In Schwefeldioxyd ist das Salz unlöslich und scheint keine Verbindung mit demselben einzugehen, da das weiße Salz weder eine Volumenvermehrung noch Farbenänderung unter Schwefeldioxyd zeigte.

Cuprothiocyanat.

Dieses reinweiße Salz färbt sich mit Ammoniak unter Absorption von 6 Molekülen braun und zeigt keine Löslichkeit.

In Schwefeldioxyd bleibt das Salz weiß und erwies sich als unlöslich.

Cobaltnitrat.

An Stelle des wasserfreien Salzes wurde hier wie beim Cuprinitrat vom Ammonat ausgegangen, welches in derselben Weise hergestellt wurde. Das rotbraune Ammoniakat löst sich bei Verwendung von nur wenig Ammoniak teilweise mit tief roter Farbe, bei Verwendung eines großen Ammoniaküberschusses ging nur ein ganz geringer Teil desselben in Lösung; stets entstand ein brauner Niederschlag. Da es möglich war durch Ansäuern mit Ammoniumnitrat vollständige Lösung zu erzielen, ist diese Erscheinung als Ammonolyse aufzufassen. Bei höherer Temperatur vermehrte sich der braune Niederschlag unter Entfärbung der Lösung.

Nickelnitrat.

Auch dieses Nitrat wurde wie Kupfer- und Kobaltnitrat als Ammonat verwendet, welches in einer der oben geschilderten (S. 396) analogen Weise in wasserfreiem Zustande erhalten worden war. Das violette, kristalline Pulver, im Gegensatz zu den Angaben von Franklin und Kraus,[1] welche das Salz als mit Purpurfarbe löslich bezeichnen, vollständig unlöslich in Ammoniak. Auch bei höheren Temperaturen konnte weder Löslichkeit noch irgendwelche Veränderung beobachtet werden.

Silberchlorid.

AgCl ist in der Kälte wenig, leicht dagegen bei höherer Temperatur in Ammoniak löslich. Bei 75° scheidet die verdünnte Lösung eine zweite flüssige Phase aus. Überschüssiges Silberchlorid oder vielmehr $AgCl.3NH_3$ schmilzt bei 80° unter der Lösung unter Bildung einer zweiten flüssigen Phase.

---

[1] l. c.

Silberbromid.

AgBr ist in Ammoniak leichter als das Chlorid löslich. Die Lösung trennt sich bei 105° in zwei flüssige Phasen.

Silberjodid.

AgJ ist das in Ammoniak löslichste Haloid des Silbers, und zwar ist die Löslichkeit auch bei tiefen Temperaten eine recht beträchtliche. Das Auftreten zweier flüssiger Phasen konnte bis 145° nicht beobachtet werden. Verdünntere Lösungen gehen unverändert in Dampfform über, während konzentrierte sich bis zu den erreichbaren Temperaturen langsam einengen.

Silberazid.

AgN_3 steht in Bezug auf seine Löslichkeit zwischen Bromid und Jodid. Die verdünnte Lösung scheint bei höherer Temperatur sehr wenig stabil zu sein, denn erst nachdem drei Röhrchen mit großer Heftigkeit bei ungefähr 100° explodiert waren, gelang es in einem vierten bei 110° die Ausscheidung einer zweiten flüssigen Phase zu beobachten.

In Schwefeldioxyd ist dieses Salz kaum löslich. Bei höherer Temperatur färbt sich das Salz unter Gasentwickelung schwarz und explodiert mit großer Heftigkeit.

Silbernitrat.

$AgNO_3$ ist in Ammoniak in der Kälte wenig, leichter bei höherer Temperatur löslich. Bei 110° entmischt sich die verdünnte Lösung unter Bildung zweier flüssiger Phasen.

Diskussion der Resultate.

Die oben angeführten Versuchsdaten lassen sich wie folgt in das erwähnte Schema einreihen:

A 1. Unbeschränkte Mischbarkeit bei großer Löslichkeit:

Jod-, Wasser-, Natriumbromid-, Natriumazid-, Kaliumjodid-, Kaliumthiocyanat-, Ammoniumbromid-, Ammoniumjodid-, Silbercyanid-Ammoniak.

Jod-, Schwefel-Schwefeldioxyd.

B 2. Beschränkte Mischbarkeit, maximaler Mischpunkt stabil:

Äther-Ammoniak.

Wasser-, Schwefelsäure-Schwefeldioxyd.

B 3. Beschränkte Mischbarkeit, minimaler Mischpunkt stabil:

Schwefel-, Ammoniumchlorid-, Ammoniumazid-, Hydroxylaminhydrochlorid-, Hydrazinhydrochlorid-, Bariumnitrat-, Strontiumnitrat-, Bleinitrat-, Stannochlorid-, Silberbromid-, Silberazid-, Silbernitrat-Ammoniak.

Ammoniumjodid-, Ammoniumthiocyanat-, Kaliumjodid-, Schwefeldioxyd.

B 4. Beschränkte Mischbarkeit, beide Mischpunkte metastabil:

Ammoniumcarbonat-, Silberchlorid-Ammoniak.

Ammoniumazid-Schwefeldioxyd.

B 4. d) Beschränkte Mischbarkeit, minimaler Mischpunkt stabil, asymmetrischer Schnitt:

Cuprinitrat-Ammoniak.

Ammoniumbromid-, Kaliumjodid-Schwefeldioxyd.

Schwierigkeiten entstehen bei der Klassifikation der Systeme, welche eine retrograde Löslichkeit zeigen, bei denen also das Salz beim Anwärmen der Lösung schon bei Temperaturen weit unter der kritischen Temperatur des Lösungsmittels wieder auszukristallisieren beginnt. Diese Erscheinung könnte unter bestimmten Bedingungen in dreien der genannten Gruppen der Systematik auftreten. In Gruppe A 2 wäre die Ausscheidung des festen Salzes unterhalb der kritischen Temperatur des Lösungsmittels und eine mit steigender Temperatur abnehmende Löslichkeit möglich, wenn die geschnittene kritische Kurve ein Minimum aufweisen würde. Dasselbe wäre auch bei Gruppe B 5 möglich. Eine dritte Erklärung dieser Erscheinung kann aus der Annahme asymmetrischer Schnitte abgeleitet werden. Wenn nämlich der untere Schnittpunkt der Löslichkeitskurve mit der Entmischungskurve (vgl. Fig. 10 u. 11) sehr nahe an den minimalen Mischpunkt heranrückt oder, praktisch wenigstens mit diesem zusammenfällt, so daß das untere Entmischungsgebiet unendlich klein wird, so tritt an Stelle der einen flüssigen Phase eine feste und die Löslichkeit fällt mit steigender Temperatur. In Fig. 10 würde die ausgeschiedene feste Phase bei steigender Temperatur wieder unter der Lösung schmelzen müssen, da aber eine derartige Erscheinung bis jetzt bei keinem der Systeme beobachtet werden konnte, würde ein gegenseitiges Überschneiden aller drei Kurven-

typen, ähnlich wie in Gruppe B 4 d wahrscheinlicher erscheinen, Dieser letzte Fall bildet den Übergang zwischen den Gruppen B 4d und B 5.

Bei den meisten Systemen, welche begrenzte Mischbarkeit der Komponenten in flüssiger Form zeigen, konnte ein fast horizontales Stück in der Löslichkeitskurve beobachtet werden, eine Erscheinung, auf die schon BÜCHNER und EGGINK aufmerksam machten. Diese Erscheinung scheint jedoch keineswegs eine allgemeine zu sein, so besitzt das System NH_4N_3—NH_3 ein Entmischungsgebiet bei anscheinend normaler Löslichkeitskurve.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Systematik binärer Systeme unter Berücksichtigung der kritischen Erscheinungen aufgestellt.

2. Eine Anzahl von Lösungen anorganischer Salze in Ammoniak und Schwefeldioxyd wurde untersucht und in obige Systematik eingereiht.

3. Das Verhalten von in Ammoniak unlöslichen Ammonaten bei der kritischen Temperatur des Ammoniaks wurde studiert, aber keine Veränderung derselben konnte wahrgenommen werden.

Ithaca N. Y., Cornell University.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. November 1913.

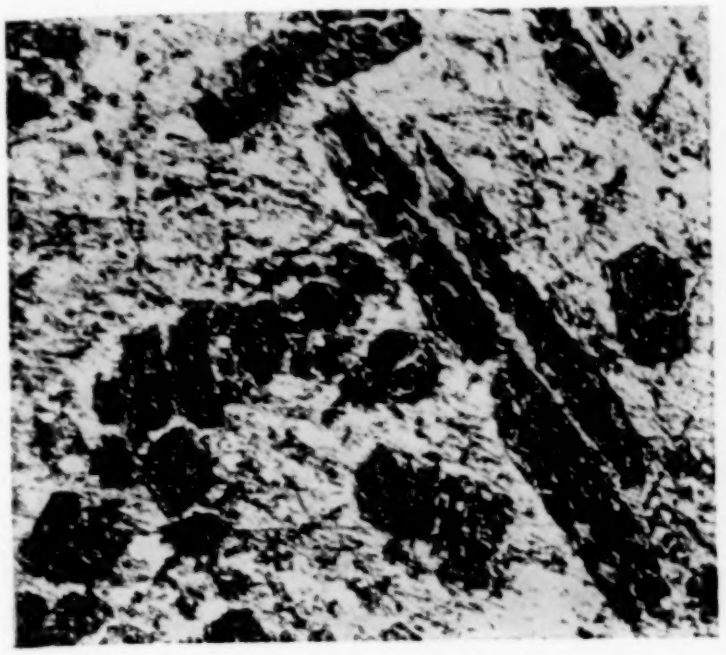


Fig. 1. 10% Bi + 90% Ce.
68 × Vergr.

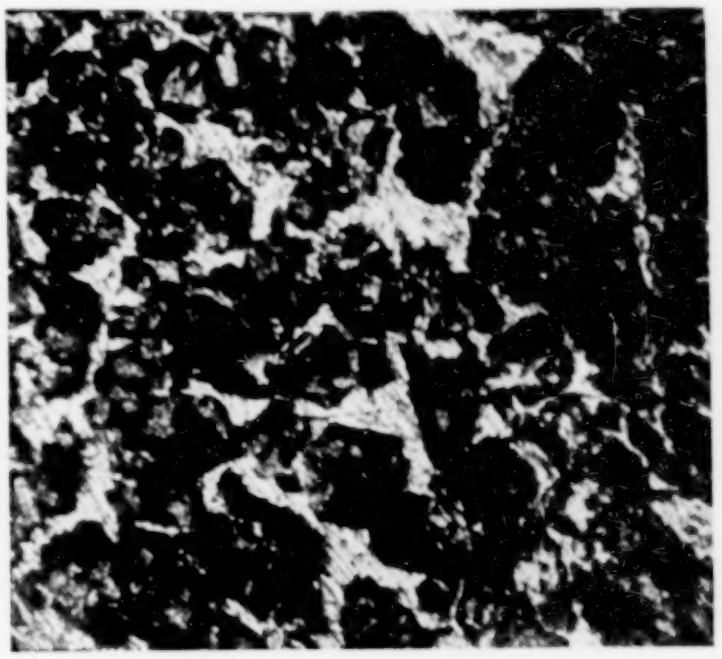


Fig. 2. 25% Bi + 75% Ce.
68 × Vergr.

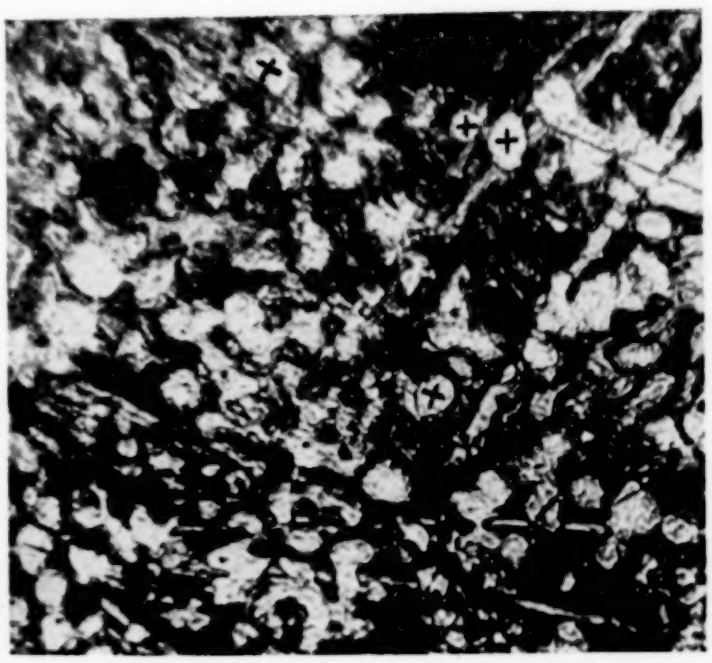


Fig. 3. 40% Bi + 60% Ce.
68 × Vergr.

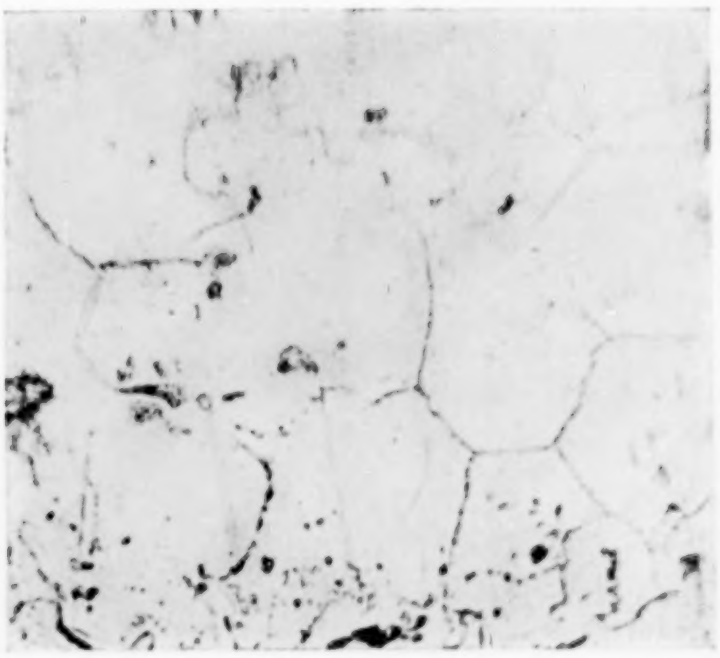


Fig. 4. 53% Bi + 47% Ce.
180 × Vergr.

R. Vogel.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.



Fig. 5. 55% Bi + 45% Ce.
180 × Vergr.

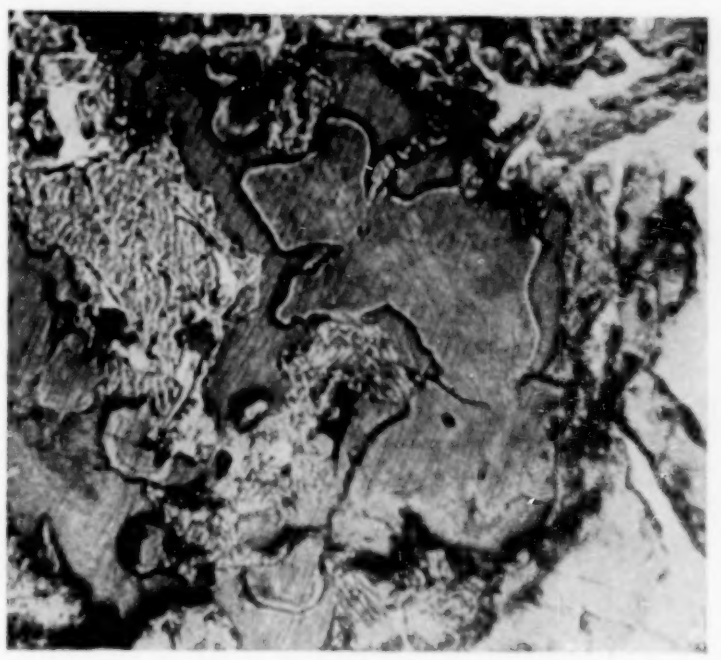


Fig. 6. 60% Bi + 40% Ce.
180 × Vergr.



Fig. 7. 75% Bi + 25% Ce.
180 × Vergr.



Fig. 8. 90% Bi + 10% Ce.
68 × Vergr.

R. Vogel.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.

Über Schmelzversuche an Kalk- und Magnesiasilikaten.

Von

Vera Schumoff Deleano.

Mit 8 Figuren im Text und 2 Tafeln.

I. Reihe. $(MgSiO_3 + 10\,\%\ FeSiO_3) + (CaAl_2Si_2O_8)$.

Bronzit. Anorthit.

Das Versuchsmaterial bildeten Gemenge aus Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat–Trihydrat, Eisencarbonat (in Form von Siderit), Tonerde und Kieselsäureanhydrid.

Entsprechend einem Gemenge von 100 g Enstatit mit 10 Molproz. Hypersthen wurde ein Bronzit dieser Zusammensetzung aus 19.83 g Enstatit- und 1.33 g Hypersthenmischung hergestellt. Das Produkt war ein eisenhaltiger Bronzit, der aus dem Schmelzfluß im Inneren des Tiegels homogen, d. h. ohne Ausscheidung von Fe_2O_3 oder Fe_3O_4 auskristallisierte.

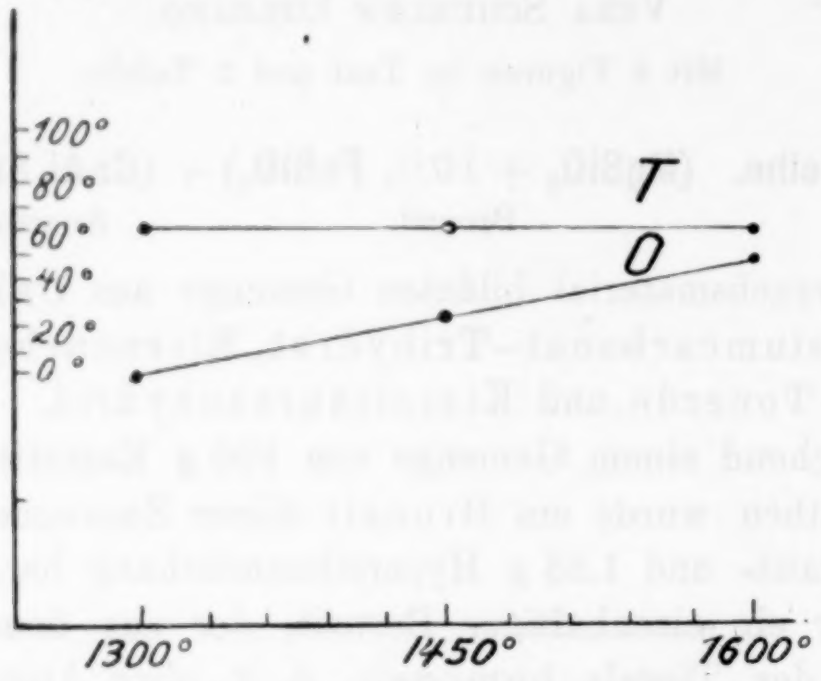
Da die Versuche im elektrischen Kohleofen[1] ausgeführt worden waren, so fand durch die Kohle an den randlichen Partien der Tiegel eine zeitweise Reduktion zu metallischem Eisen statt; das Innere der Schmelzen war aber stets frei von ausgeschiedenem Eisen. Mit Hilfe des optischen Pyrometers von J. Holborn und F. Kurlbaum[2] wurden die Bildungstemperaturen der chemischen Mischungen ermittelt, wobei sich die gemessenen Temperaturen stets um 50—60° niedriger erwiesen als die Schmelztemperaturen der aus ihnen erhaltenen Kristallisationsprodukte. Es wurde auch versucht, die Differenzen der Temperaturangaben des optischen Pyrometers und des geeichten Thermoelementes zu ermitteln; es ergab sich bei 1430° (Thermoelement) eine optisch gemessene Temperatur von nur 1370°; Differenz 60°. Bei 1475° (Thermoelement) eine optisch gemessene Temperatur von 1440°. Differenz 35°. Bei höheren Temperaturen werden die Temperaturdifferenzen zwischen beiden Instrumenten kleiner, bis 10° (siehe Fig. 1).

---

[1] Literatur hierzu siehe C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie 1. Bd., S. 4, 1911.

[2] Siehe C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie 1. Bd., S. 653.

Die Ursache dieser Unterschiede scheint darin begründet zu sein, daß die Oberfläche der Schmelzen, auf die mit dem optischen Pyrometer anvisiert wird, sich einesteils früher zu verändern beginnt als das Innere derselben, deren Temperatur das Thermoelement angibt, andernteils die von der Oberfläche des Schmelzkörpers sich entwickelnden Dämpfe die Temperaturangaben wesentlich beeinflussen. In folgendem Diagramm sind die Temperaturkurven für



T Thermoelement; *O* optisches Pyrometer.

Fig. 1.

beide Instrumente eingezeichnet, und zwar wurden für die Temperaturen 1300, 1450 und 1600° die Differenzen gemessen und die übrigen Punkte interpoliert. Auf Grund dieses Diagrammes wurden die Korrekturzahlen den Messungen des optischen Pyrometers hinzugezählt.

Nach F. M. Jäger wären die Temperaturen mit Hilfe des optischen Pyrometers nur an chemisch homogenen Verbindungen mit scharfem Schmelzpunkte oder an gewissen eutektischen Gemischen, aber nur mit einer Unsicherheit von mindestens 25° bestimmbar. Für Gemische gelten die Temperaturbestimmungen nur annähernd.[1]

Wir versuchten die Ungenauigkeit, mit der die optisch gemessenen Temperaturen unvermeidlicherweise behaftet waren, durch möglichst öftere Wiederholung der Temperaturbestimmung im Heizmikroskop zu verringern.

Um dem Einwande gewisser Autoren, daß durch die Reaktion der Kieselsäure des Quarzschälchens mit den Basen der zu schmel-

[1] F. M. Jäger, Anleitung zur Ausführung exakter physiko-chemischer Messungen bei höheren Temperaturen, Groningen 1913, S. 28.

zenden synthetischen Produkte, die Schmelzpunkte wesentlich herabgedrückt werden, zu begegnen, wurden die Kontrollversuche stets in Platinschälchen vorgenommen.

Man muß ferner beachten, daß infolge der großen Viskosität der schmelzenden Silikate die Durchmischung der Einzelbestandteile sehr langsam vor sich geht, wodurch abermals eine Fehlerquelle entsteht. Die Carbonate und Oxyde wurden deshalb in den feinen Maschensieben gründlich gemischt, dann die Gemische aufgeschmolzen, erstarren gelassen, wieder aufgeschmolzen und von neuem erhitzt. Erst an den homogen erstarrten Schmelzprodukten wurden die Erweichungspunkte bestimmt.

Alle Versuche wurden im Fourquignonofen wiederholt, weil sich bei den Synthesen im Kohleofen, namentlich bei den anorthitreichsten Schmelzen starke Differenzierung bemerkbar machte, in zwei Fällen (Versuche 2 und 3) infolge der hohen Temperatur auch Bildung einer dritten Komponente, Spinell, erfolgt war. Die in der folgenden Skala angegebenen Temperaturen beziehen sich auf Produkte aus dem Fourquignonofen.

Auch die Temperaturbestimmungen, wie sie in der Kurve eingetragen sind, beziehen sich auf die homogenen 2-komponentigen Produkte des Fourquignonofens mit nur wenig oder gar keinem Glas und nicht auf die zum Teil mehrkomponentigen Produkte des Kohleofens.

In folgendem Diagramm sind die Schmelzpunkte Θ_1 und Θ_2 eingetragen:

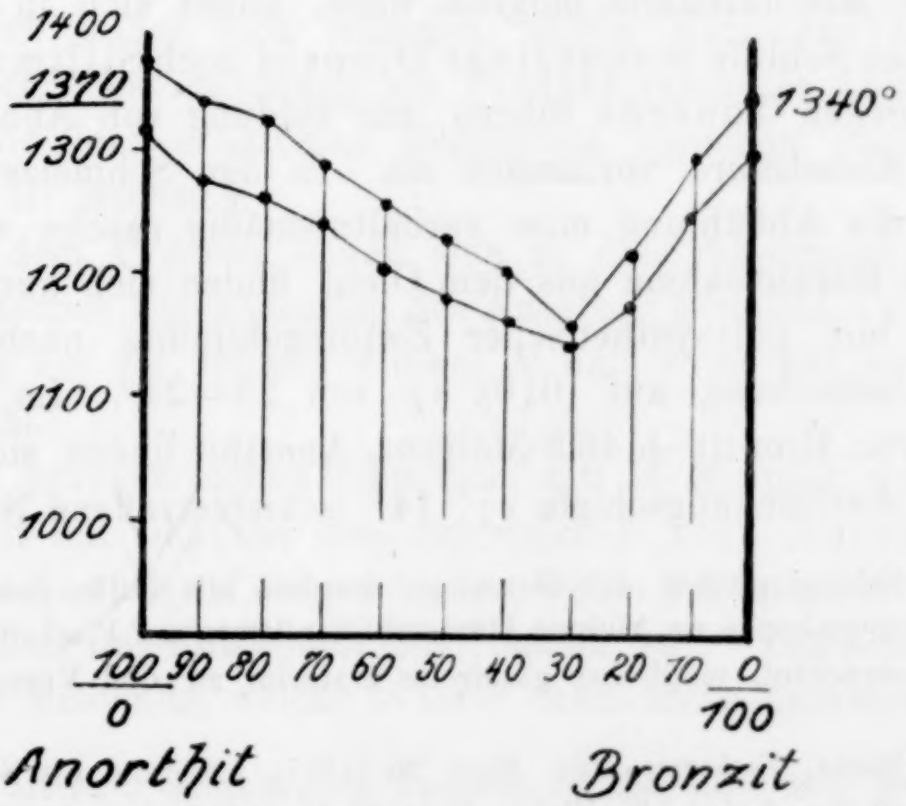


Fig. 2.

Tabelle 1.

Versuch	Molekülproz. Mengenverhältnis:		Schmelzpunkte[1]	
			Optische Methode (Heizmikroskop)	
	Bronzit	Anorthit	Θ_1	Θ_2
1	100	0	1300	1340[2]
2	90	10	1250	1300
3	80	20	1170	1215
4	70	30	1140	1160
5	60	40	1160	1200
6	50	50	1180	1225
7	40	60	1200	1260
8	30	70	1240	1290
9	20	80	1260	1325
10	10	90	1270	1340
11	0	100	1310	1370

Beschreibung der Dünnschliffe.

Rhombischer Pyroxen mit kleinem positiven Achsenwinkel tritt in feinen Nadeln und auch kleinen langgestreckten Prismen auf. In den feldspatreicheren Schmelzen finden sich in größerer Menge Schnitte nach der Basis und um einen Kern von Pyroxen angelagert, feine strukturartige Augitspindel, ebenfalls von rhombischem Charakter. Obwohl nach dem Formelbilde

$$MgSiO_3\,(+\,FeSiO_3) + 2\,CaAl_2Si_2O_8 = CaMgSi_2O_6\,(+\,CaFeSi_2O_6) + 2\,Al_2SiO_5$$

bei den feldspatreicheren Mischungen die Bildung monokliner isomorpher Mischkristalle möglich wäre, findet sich in keinem der untersuchten Schliffe monokliner Diopsid noch Sillimanit; schon geringe Mengen Tonerde führen zur Bildung von Anorthit, wenn genügend Kieselsäure vorhanden ist. In den Schmelzen 3 und 4, in denen die Abkühlung eine verhältnismäßig rasche war (10 Minuten und Herausnahme aus dem Ofen), finden sich auch kalkarme Pyroxene mit polysynthetischer Zwillingsbildung nach (100) und schiefer Auslöschung auf (010), $c\gamma$ von 23—24°. Im Schliff mit 53.5 Molproz. Bronzit + 46.5 Molproz. Anorthit finden sich Pyroxene mit einer Auslöschungschiefe $c\gamma'$ 14° (schiefgetroffene Schnitte).

[1] Die Schmelzpunkte der Gemenge wurden mit Hilfe des C. Doelterschen Heizmikroskopes an kleinen Dünnschliffsplittern auf Platinblech ermittelt. Es wurde getrachtet, möglichst glasfreies Material zu den Versuchen zu verwenden.

[2] V. Pöschl, *Tscherm. Min. Mitt.* 26 (1907), 426 fand als Schmelzpunkte für den reinen eisenfreien künstlichen Enstatit Θ_1 1375°, Θ_2 1400° bei langsamen Erhitzen. Durch 10% $FeSiO_3$ werden die Schmelzpunkte um ca. 60° erniedrigt.

Der rhombische Pyroxen hat sich nach dem Klinoenstatit in jenen Schliffen ausgeschieden, wo beide Pyroxene zusammen vorkommen.

Eine merkliche Aufnahme von CaO aus dem Feldspat in den Pyroxen fand nicht statt. Wenn der Anorthit sich nach dem Pyroxen ausgeschieden hätte, so wäre es jedenfalls auch zur Bildung monokliner Pyroxene gekommen, weil nach dem Herausfall der MgO aus dem Magma das letztere CaO-reicher wird und damit die Bildungsmöglichkeit für Diopsid gegeben wäre.[1] Diopsid fehlt aber in allen Schmelzen.

F. Zambonini[2] erklärt die scheinbare gerade Auslöschung des Pyroxens der rhombischen Pyroxene mit der durch die Verzwilligung hervorgerufenen Kompensation, wodurch eine mehr oder minder große Annäherung an das rhombische System statt hat.

Tatsächlich finden sich neben den Pyroxenen mit schiefer Auslöschung auch anscheinend rhombische Enstatite und daneben in den an Pyroxen reicheren Schmelzen Verwachsungen von rhombischen und monoklinen Pyroxen.

H. Michel fand, daß die Gebilde, welche man erhält, wenn man den Tiegel mit der Schmelze unmittelbar bei der Erstarrungstemperatur ins Wasser wirft, nur pseudorhombisch sind, an günstigen Stellen ließ sich der monokline Charakter der einzelnen Fasern erkennen.[3] Bei den Kristallisationsversuchen im Fourquignonofen entstehen fast ausschließlich pseudorhombische Enstatite, im Kohleofen bildet sich dagegen häufig Klinoenstatit. Der letztere scheint fast durchweg ein Produkt rascherer Abkühlung zu sein und die hier erhaltenen Ergebnisse sprechen zugunsten der Auffassung H. Michels.

Neben dem Pyroxen finden sich in den Präparaten Feldspäte von den optischen Eigenschaften des Anorthit; Schnitte $\perp a$ mit einer Auslöschung $c\,a'$ im spitzen Winkel M und P zu 45^0 und großem Achsenwinkel.

In den pyroxenreichen Schmelzen mit 90 Molproz. und 80 Molproz. Bronzit hat sich aus dem Schmelzfluß kein Anorthit, sondern Magnesiaspinell ausgeschieden, wobei die rasche Abkühlungsgeschwindigkeit des Kohleofens die Ursache war. Tatsächlich bildet sich in einer Mischung, welche in ihrer chemischen Zusammensetzung

---

[1] Siehe hierzu J. Morozewicz, *Tschermaks Min. petr. Mitt.* **28**, 231.

[2] F. Zambonini, *Zeitschr.. f. Kristallogr.* **46** (1909), 12.

[3] H. Michel, *Centralbl. f. Min., Geol. u. Pal.* **6** (1913), 163.

dem Mg-Anorthit entspricht, bei der raschen Abkühlung des Kohleofens immer Magnesiaspinell und Glas und keine einheitliche Verbindung.[1]

Es wurden die Versuche 2, 3 und 4 im Fourquignonofen wiederholt, wobei die Abkühlung 6—8 Stunden anhielt und die Höchsttemperatur der Schmelze 1400° betrug. Bei langsamer Abkühlung blieb die Spinellbildung aus; an diesen spinellfreien Mischungen wurden die Schmelzpunktsbestimmungen vorgenommen.

Ähnlich wie der Diopsid, hat auch der Bronzit, namentlich bei hohen Temperaturen, das Bestreben, sich von dem Anorthit abzusondern, wie dies ganz besonders bei den feldspatreichen Mischungen beobachtet werden konnte (z. B. 90 An, 10 Br).[2] Für die Schmelzpunktsbestimmungen wurden deshalb nur solche Partien aus den Dünnschliffen ausgewählt, die eine Differentiation nicht erkennen ließen.

Bronzit und Anorthit haben sich mehr oder weniger gleichzeitig ausgeschieden. Die Ausscheidungsfolge war wenigstens nicht immer mit Sicherheit festzustellen.

R. Freis[3] hatte für Diopsid eine Ausscheidung teils vor, teils nach dem Anorthit feststellen können. Als letztes Ausscheidungsprodukt resultierte in den Al_2O_3-reicheren Schmelzen ein feldspathaltiges Glas.

R. Freis[4] hat kristallisierte Gemenge von Diopsid und Anorthit durch mehrstündige Abkühlung im Fourquignonofen hergestellt und gefunden, daß Diopsid und Anorthit feste Lösungen mit einem Schmelzpunktminimum von etwa 70 Diopsid 30 Anorthit bilden.

Über die eutektische Mischung und der dieser nahestehenden Mischung 60 Diopsid 40 Anorthit äußert sich auch C. Doelter:[5] „Das Schmelzen dieser künstlich hergestellten Mischung liegt zwischen 1205 und 1250°. Bei der Abkühlung schied sich viel Diopsid mit wenig Anorthit aus".

Bei der Mischung 70 Diopsid 30 Anorthit fand C. Doelter

[1] C. Doelter und E. Dittler, Über einige Mineralsynthesen, Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wissensch., math.-naturw. Kl., Bd. 71 (1912), S. 905.

[2] Im Fourquignonofen erfolgte nur geringe Differenzierung der beiden Komponenten.

[3] R. Freis, *N. Jahrb. Min. Geol. u. Pal.* **23** (1906), 43.

[4] R. Freis, *N. Jahrb. Min. Geol. u. Pal.* **23** (1906), 43.

[5] C. Doelter, Silikatschmelzen IV, Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wissensch., Wien, math.-naturw. Kl., Bd. 115, I (1906).

ein sehr kleines Temperaturintervall von 20°. Das Erweichen des Glases liegt zwischen 1160 und 1290°. Bei der Abkühlung blieb der Anorthit zum größten Teile im Glase stecken.

Für die gut kristallisierte glasfreie Mischung 70 Bronzit 30 Anorthit konnten unter dem Heizmikroskop deutlich zwei Punkte festgestellt werden:

Θ_1 1140° Beginn des Abrundens der Kristallkanten.
Θ_2 1160° Die Schmelze ist durchsichtig, die Kanten sind vollständig abgerundet.

Das Schmelzintervall ist demnach 20°. Diese Mischung entspricht der eutektischen und zeigt Übereinstimmung mit den Resultaten von R. Freis und C. Doelter. Diopsid und etwas Fehaltiger Bronzit verhalten sich also ganz ähnlich dem Anorthit gegenüber. In allen Bronzit-Anorthitgemengen, die mehr als 30% an Anorthit enthalten, müßte theoretisch der Feldspat zuerst zur Ausscheidung kommen, wenn die Unterkühlung unberücksichtigt bliebe. Wirkt diese, so wird auch bei Mischungen von mehr als 30% Anorthit wegen der größeren Viskosität des Feldspats sich dennoch Bronzit zuerst abscheiden können, wie dies in den Plagioklas-Pyroxengesteinen wirklich der Fall ist. Das eutektische Gemisch liegt näher der Komponente mit dem niedrigeren Schmelzpunkte (Fig. 1). Aus der Kurve erkennt man deutlich die Verringerung des Schmelzintervalles nach dem Eutektikum zu. Als Schmelzpunkt des Anorthits ist der Punkt 1370° eingetragen.[1]

Wäre der Erweichungspunkt des Anorthits bei 1552° gelegen, so müßte die Kurve von den An-reichen Mischungen zu der reinen Komponente sehr stark ansteigen, und auch die Schmelzpunkte der Mischungen:

90 An	10 Br
80 An	20 Br

müßten höher liegen, was aber nicht beobachtet werden konnte.[2]

II. Reihe: Mg_2SiO_4—$CaSiO_3$.

Forsterit α-Wollastonit.

Das rhombische Forsteritsilikat ist bisher nur in einer einzigen Modifikation bekannt geworden. Künstlich wurde es des öfteren dargestellt (Ebelmen, Hautefeuille, Lechartier, Pöschl u. a.);

[1] C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie, Bd. I (1912), 658.
[2] A. Day und R. B. Sosman, *Z. anorg. Chem.* **72** (1911), 1.

da die Herstellung großer Kristalle nur bei hoher Temperatur gelingt — wegen der Schwerschmelzbarkeit der Magnesia —, so genügt die Temperatur des Fourquignonofens nicht, da sie sich praktisch nur bis 1400° steigern läßt. Die physikalischen Eigenschaften, an denen die künstlichen Kristalle als Forsterit erkannt werden, sind: Spaltbarkeit nach (010), Ebene der optischen Achsen (001), erste Mittellinie *a*, positiv. Der reinste natürliche Forsterit vom Ural,[1] der aber noch immer ca. 0.12% Fe- und Mn-Silikat enthält, besitzt folgende Brechungsexponenten: $n_\alpha = 1.6361$, $n_\gamma = 1.6698$, $\gamma - \alpha = 0.0337$.

Herstellung von Mg_2SiO_4.

Die berechnete Menge $2MgCO_3.3H_2O$ und Kieselsäureanhydrid, entsprechend 27.66 g Carbonat und 6 g Kieselsäureanhydrid, wurde im Kohleofen bei 1785° zusammengeschmolzen. Die Bildungstemperatur liegt um ca. 85° höher als die Schmelztemperatur des Kristallisationsproduktes, da dieses bei etwa 1650° zu erweichen beginnt. Der Erstarrungspunkt liegt etwa um 50° tiefer. Um zu ermitteln, ob die Verbindung Mg_2SiO_4 noch in einer zweiten Form existenzfähig ist, wurde die Schmelze Mg_2SiO_4 durch Abschrecken mit Wasser unmittelbar unterhalb der Bildungstemperatur zur Kristallisation gebracht, es trat aber ein gänzlicher Zerfall der Schmelze ein.

Forsterit (Mg_2SiO_4) hat synthetisch V. Pöschl[2] durch Zusammenschmelzen von MgO und SiO_2 im Leuchtgas-Sauerstoffgebläse als kristallines Gebilde nahezu glasfrei erhalten. Die Olivine waren aber sehr klein, und zum Teil war in der Schmelze Differenzierung eingetreten.

Stellt man Forsterit im elektrischen Kohleofen her, so erhält man eine gut kristallisierte Schmelze (Fig. 7, Taf. VIII), die nahezu glasfrei kristallisiert. Unter den Olivinkörnern befinden sich an einzelnen Stellen auch chondrenartige Bildungen, die offenbar aus der flüssigen Schmelze zuerst auskristallisierten.

Besonders große Forsteritkristalle enthält das Präparat 50 Molproz. Mg_2SiO_4 : 50 Molproz. $CaSiO_3$ (Fig. 8, Taf. VIII, und Fig. 10, Taf. VIII), und das Präparat 60 Molproz. Mg_2SiO_4 : 40 Molproz. $CaSiO_3$. Die Kristalle sind zum Teil stark korrodiert.

[1] C. Doelter, Handbuch der min. Chemie, siehe Artikel von F. Becke, Bd. I, 17.

[2] V. Pöschl, *Tscherm. min. petr. Mitt.* **26** (1907), 432.

Die α-Form des Kalksilikats ist diejenige, die bei hoher Temperatur (über 1260°) ausschließlich erhalten wird (Pseudowollastonit, hexagonales Kalksilikat). Das Silikat ist im Dünnschliff meist körnig oder tafelig entwickelt und zeigt basale und unvollkommene prismatische Spaltbarkeit. $n_\alpha = 1.609$, $n_\gamma = 1.650$. Die Doppelbrechung liegt zwischen 0.025 und 0.041. Der optische Charakter ist positiv, der Achsenwinkel aber klein: $2E = 0—8°$.[1]

Für den Schmelzpunkt des reinen Magnesiumorthosilikats gab V. Pöschl auf Grund von Beobachtungen, die C. Doelter[2] an natürlichen, sehr eisenarmen Olivinen machte, eine Schmelztemperatur von ca. 1600° an.

Tabelle 2.

Versuch	Molekülproz. Forsterit	Molekülproz. α-Wollastonit	Erweichungstemp., gemessen mit dem opt. Pyrometer	Anmerkung
1	100	0	1655°(?) [3]	Die Bildungstemp. des Forsterits aus $2(MgCO_3 . 3H_2O) + SiO_2$ liegt bei etwa 1748°
2	90	10	1450	
3	80	20	1400	
4	60	40	1375	
5	50	50	1325	
6	40	60	1310	
7	20	80	1310 Eutektikum-Punkt d' in Fig. 7	Kontrolle von 7 im Heizmikroskop
8	10	90	1300	1220° Θ_1
9	0	100	1400 [4]	1300° Θ_2

Die Messung der Erweichungstemperatur des möglichst langsam abgekühlten Mg-Olivinkuchens mit Hilfe der optischen Pyrometermethode ergab mit Korrektur eine Temperatur von 1655°. Mangels eines geeigneten Widerstandes ist es nicht möglich den Temperaturabfall im Kohleofen zu verlangsamen, so daß die Schmelzen nach Ablauf von schon 10 Minuten vollkommen erstarrt sind. Bei so rascher Abkühlung erfolgte ein Zerfall der geschmolzenen Olivinmischung.

[1] Nach A. Day und Mitarbeiter, *Tscherm. min. petr. Mitt.* **26** (1907), 169. α-Wollastonit (Pseudo-Wollastonit) und Forsterit können, abgesehen von der Lichtbrechung, auch durch das Konoskopbild leicht voneinander unterschieden werden, da Forsterit einen sehr großen Achsenwinkel besitzt.

[2] V. Pöschl, *Tscherm. min. petr. Mitt.* **26** (1907).

[3] Nicht homogen auskristallisiert; auch isotrope Körner von MgO sind sichtbar und in Aggregaten in einer schwächer doppelbrechenden Basis angehäuft.

[4] Der Schmelzpunkt bei langsamen Erhitzen liegt weit niedriger, siehe H. Leitmeier, *Z. anorg. Chem.* **81** (1913), 214.

Im Dünnschliff erkennt man nämlich neben großen Forsteritkristallen nesterförmige Anhäufungen von Periklas in Form runder, nie oktaedrischer Körner von sehr starker Lichtbrechung, eingebettet in Glaslakunen oder in eine faserige Masse von schwächerer Doppelbrechung als Forsterit, wahrscheinlich Enstatit. Der Periklas hat sich vom Forsterit differenziert und ist das erste Ausscheidungsprodukt. Dadurch wurde das Magma ärmer an MgO und nach dem Formelbild

$$Mg_2SiO_4 = MgO + MgSiO_3$$

erfolgte hernach Enstatitbildung.

Die Erweichungspunkte bei raschem Erhitzen wurden im folgenden Diagramm eingetragen; sie wurden nach dem optischen Verfahren bestimmt:

Mg_2SiO_4—$CaSiO_3$.

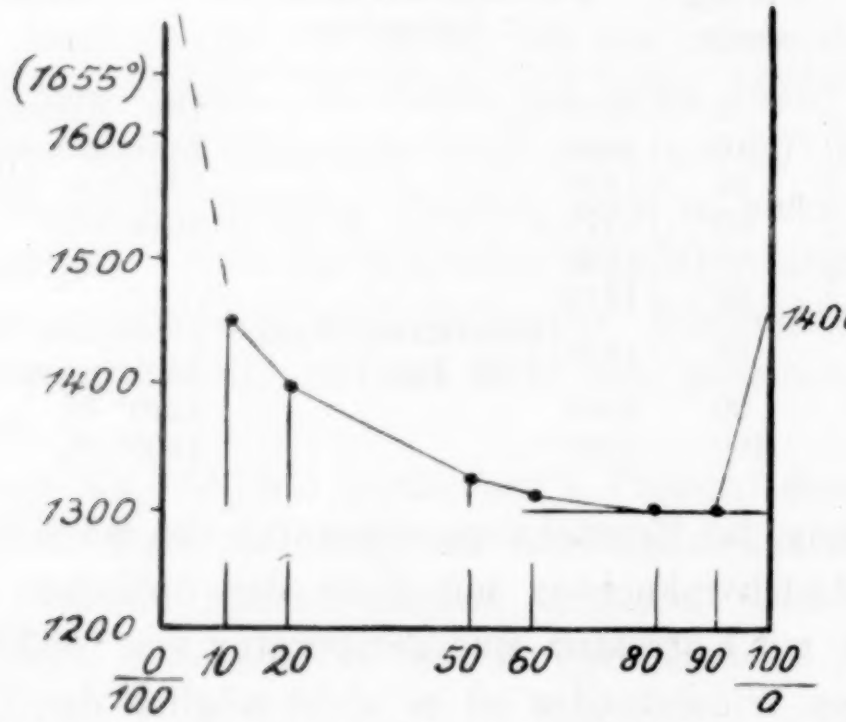


Fig. 3. (Das System ist ein quaternäres, da neben Forsterit und α-Wollastonit auch Periklas und etwas Enstatit sich bildete.)

Versuche im Fourquignonofen, die eine homogene Kristallisation von Olivin bezweckten, mißlangen, weil die nötige Temperatur nicht erreicht werden konnte und Teile der Mischung ungeschmolzen blieben. Andere Partien waren nur gesintert.

Ein ähnlich zusammengesetztes System mit einem Überschuß an MgO, das System Diopsid-Olivin untersuchte R. Freis,[1] wobei er ein nicht sehr ausgeprägtes Eutektikum bei 4% Olivin fand. Der tiefste Erstarrungspunkt lag bei 1130—1145°. Diopsid und Olivin waren in innig aneinander gelagerten Körnchen ausgebildet

[1] R. Freis, *N. Jahrb. Min., Geol. u. Pal.* **23** (1906), 51.

mit „Anklang an Eutektstruktur", doch trat auch vereinzelt Sonderung der beiden Komponenten ein.

P. Lebedew[1] fand in dem System $CaMgSi_2O_6$—$(MgFe)_2SiO_4$ dasselbe Eutektikum bei einem Gehalt von 60 Molproz. $CaMgSi_2O_6$ und einem Schmelzpunkte von 1271°.

B. Vukits[2] arbeitete mit natürlichen Mineralien und fand den tiefsten Schmelzpunkt bei einer Mischung von 70 Augit 30 Olivin gelegen. Der Olivin hatte die Zusammensetzung $Fe_2SiO_4 . 7\,Mg_2SiO_4$. Der Augit war von den Monti Rossi, der Olivin von Ceylon.

Auch bei reichlichem Augitüberschuß erscheint Olivin immer als das erste Ausscheidungsprodukt, wenigstens hat B. Vukits auch in Mischungen mit 9 mal soviel Augit als Olivin letzteren als zuerst kristallisiert nachweisen können. Der Augit trat meist als Ausfüllungsmasse zwischen den Olivinen auf und war von diesen xenomorph begrenzt.

Im System $Mg_2SiO_4 : CaSiO_3$ liegt das Eutektikum sehr nahe bei $10\,Mg_2SiO_4 : 90\,\alpha$-$CaSiO_3$, entsprechend der Theorie bei der niedriger schmelzenden Komponente.

Der tiefste Erweichungspunkt liegt bei etwa 1300°. Forsterit und α-Wollastonit hatten sich hier nebeneinander ausgeschieden, aber in allen Präparaten findet man auch mehr oder weniger Periklas, selbst in den am wenigst an Forsterit reichen Schliffen von $90\,CaSiO_3$. Der Punkt 1300° gilt sonach für ein ternäres Eutektikum von viel α-Kalksilikat, wenig Forsterit und sehr wenig Periklas.

Es wäre möglich, daß bei Abwesenheit des Periklas auch hier das Eutektikum sich mehr nach der Olivinkomponente zu — ähnlich wie im System Diopsid-Olivin — verschieben würde.

Einige Präparate wurden auch im Heizmikroskop auf ihre Schmelzbarkeit hin untersucht:

1. 80 Molproz. Mg_2SiO_4
   20 Molproz. $CaSiO_3$.

Ein Dünnschliffsplitter wurde in das Heizmikroskop gebracht und der Beginn des Schmelzens zu 1320° ermittelt. Das Präparat wurde bei 1390° flüssig. Es wurde auch versucht, die Kristallausscheidung zu beobachten; bei 1270° wurde ein Zusammenschießen kleinster Nädelchen beobachtet. Der Periklas war ungeschmolzen geblieben.

[1] P. Lebedew, Mitt. aus dem polytechn. Inst. St. Petersburg, Bd. 8, 1910.
[2] B. Vukits, *Zentralbl. Min., Geol. u. Pal.* **1904**, 20.

2. 50 Molproz. Mg_2SiO_4
   50 Molproz. $CaSiO_3$.

Schmelzbeginn . .	1270°
flüssig	1300°
Kristallausscheidung	1260°

3. 10 Molproz. Mg_2SiO_4 } Eutektikum.
   90 Molproz. $CaSiO_3$ }

Bei 1280° beginnt die Formänderung der Kristalle; bei 1310° ist alles geschmolzen.

20 Molproz. Olivin, 80 Molproz. α-Wollastonit. (Fig. 9, Taf. VIII).

Optisch entspricht diese Schmelze einem Eutektikum. Zwischen langen α-Wollastonitleisten liegen skelettartig entwickelte Olivinkörner als ausfüllende Zwischenmasse. Es ist bei dieser Schmelze schwer zu entscheiden, ob das erste Ausscheidungsprodukt noch der Olivin ist. Im Schmelzpunktsdiagramm liegt der Erweichungspunkt dieser Mischung sehr nahe dem Schmelzpunkte der Schmelze 10 Olivin 90 α-Wollastonit, die thermisch dem Eutektikum entspricht. In der letzteren Schmelze ist der Wollastonit mit dem Olivin zur gleichzeitigen Ausscheidung gekommen.

Periklas findet sich in kleinen Gruppen und Nestern zwischen den größeren Olivin- und Wollastonitkristallen.

Das Calciummetasilikat kristallisierte in der Form des α-Wollastonit, der von 1190° an stabil wird.[1] Es scheint, daß das Metasilikat aus dem Forsterit kleine Quantitäten Magnesia aufgenommen hat, da die zuletzt ausgeschiedenen α-Wollastonitkristalle eine etwas höhere Doppelbrechung zeigen und im Konoskop Zweiachsigkeit erkennen lassen, während die α-Wollastonite der reinen $CaSiO_3$-Schmelze zum weitaus größten Teil einachsig oder nahezu einachsig sind. Das Metasilikat kann nämlich in beschränktem Maße feste Lösungen mit dem Orthosilikat des Kalkes bilden[2] (bis 1 % Orthosilikat) und es wäre nicht unmöglich, daß dasselbe auch für das Magnesiumorthosilikat gilt. Diese Frage müßte noch genauer geprüft werden. In Übereinstimmung mit den Resultaten von B. Vukits wurde nahezu in allen Präparaten die Ausscheidungsfolge Olivin-α-Wollastonit gefunden.

[1] Nach C. Doelter scheidet sich der α-Wollastonit aus der sinternden Masse oberhalb 1260° aus. C. Doelter, Sitzungsber. Wiener Akad. **120** (1911), 1.

[2] Siehe in C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie, Bd. 1, S. 807, (1912), die Silikate und Aluminate des Zementes von E. Dittler.

III. Reihe Mg_2SiO_4—Ca_2SiO_4.

Forsterit-Kalkolivin.

Vom Dicalciumsilikat sind bis jetzt 3 Formen existenzfähig.[1]

Die α-Form ist monoklin; sie schmilzt bei 2130° und wandelt sich bei 1420° in die β-Form um.

Die β-Form kristallisiert rhombisch und wird bei 675° zur γ-Form.

Die γ-Form ist wieder monoklin.

Die von 675° an stabile γ-Form läßt sich optisch gut von der α- und β-Form unterscheiden.

Die α-Form besitzt im Maximum eine Auslöschungschiefe $c\,\alpha$ 18° Die Brechungsindizes liegen für α bei 1.714, für γ bei 1.737. Der optische Charakter ist positiv. $2V = 81°$.

Die β-Form zeigt zum Unterschied von der α-Form keine Zwillingsbildung, gerade Auslöschung, die Lichtbrechung ist nahezu dieselbe wie die der α-Form. Der optische Charakter ist positiv. (Unterschied vom Tricalciumsilikat.)

Die γ-Verbindung besitzt eine sehr kleine Auslöschungsschiefe $c\gamma$ 3°. Zwillingsbildung ist fallweise vorhanden und die Lichtbrechung viel niedriger als für die beiden ersten Formen; für $\alpha = 1.640$; für $\gamma = 1.654$. Die Doppelbrechung ist schwach. Der Winkel der optischen Achsen ist klein $2E = 52°$, der optische Charakter negativ, die Achsenebene senkrecht zur Primenachse.

Bei der Durchsicht sämtlicher Schliffe dieser Reihe findet man von den 3 Formen des Calciumorthosilikats nur die γ-Form. Von den Schmelzpräparaten 1—3 konnten nur Pulver zur mikroskopischen Untersuchung gebracht werden, weil die Präparate zu Pulver zerfallen waren.

Mg_2SiO_4 kristallisierte als Forsterit in farblosen Körnern von starker Lichtbrechung ($n_\beta = 1.657$) und hoher Doppelbrechung. Der optische Charakter ist positiv, der Achsenwinkel $2V = 85°$, die Dispersion $v > \varrho$ schwach. Homogene Kristalle dieser Verbindung erhielt man nur im Fourquignonofen bei Zusatz von ganz wenig FeO als Carbonat. Die Produkte des Kohleofens enthielten neben reinem Forsterit Ansammlungen von Periklaskristallen, ähnlich wie in der vorigen Versuchsreihe.

---

[1] A. Day u. Mitarbeiter, *Tscherm. min. Mittlg.* **26** (1907), 169 und E. S. Shepherd u. G. A. Rankin, *Z. anorg. Chem.* **71** (1911), 19.

Tabelle 3.

Versuch	Molekülproz.		Erweichungtemp. gemessen mit d. opt. Pyromet.	Anmerkung
	Kalkolivin	Magnesiaolivin		
1	100	0	2130° (?)	alle Schmelzen zerfallen: Bildung des γ-Orthosilikats
2	90	10	1655	
3	80	20	1650	
4	60	40	1470	Fig. 12, Taf. VIII Monticellitzusammensetzung. Punkt *M* in Fig. 7. Ein Kontrollversuch (8) im Heizmikroskop an einem Dünnschliff ergab 1390°, Punkt *i* in Fig. 7
5	55	45	1495	
6	50	50	1465	
7	40	60	1435	
8	20	80	1400	
9	10	90	1515	
	5	95	1560	
10	0	100	1560	

Man sollte meinen, daß so einfache Verbindungen wie Ca_2SiO_4 oder Mg_2SiO_4 wegen der Affinität der SiO_2 zu den Basen nicht zerfallen, wenn ihre Schmelzen einer raschen Abkühlung unterworfen

Die mittels des optischen Pyrometers ermittelten Erweichungstemperaturen in die Kurve eingetragen, ergeben folgendes Bild:

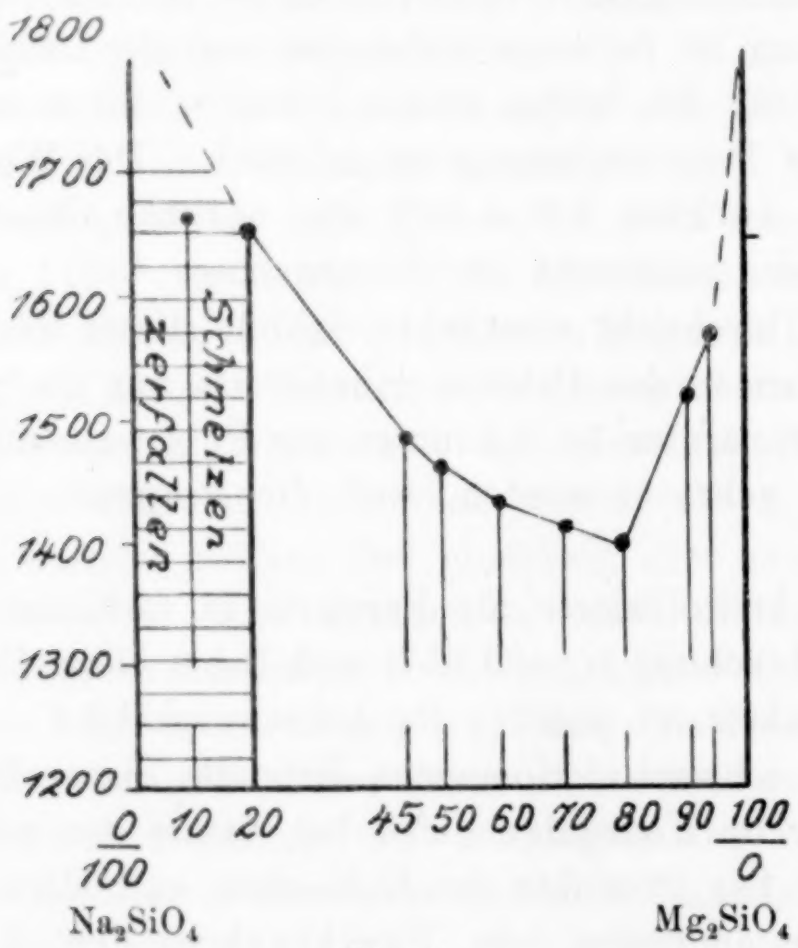


Fig. 4.

werden. Tatsächlich erstarren die Metasilikate immer als Klinoenstatit (zum Teil gemischt mit Enstatit), bzw. als α-Kalksilikat — ein Zerfall tritt hier nicht ein, während bei dem Orthosilikate eine

Trennung in das Ca- oder Mg-Oxyd und Metasilikat erfolgen kann; besonders wenn die Temperatur beträchtlich über den Schmelzpunkt hinaus gesteigert wird, ist ein Zerfall unvermeidlich. Aber auch die allzu rasche Abkühlung wirkt störend.

Die Hauptmenge der schließlich erhaltenen Kristallisationsprodukte besteht aus Olivin.

Der Punkt 1655° bezieht sich demnach auf ein Gemenge von viel Olivin neben etwas Periklas und Enstatit, er liegt sicherlich unter dem Schmelzpunkt des reinen Mg-Olivin, so daß die Differenz der Schmelzpunkte Mg-Olivin-Enstatit eher größer als kleiner wird, wenn auch die von der amerikanischen Schule angegebene Temperatur von 2000° für Mg_2SiO_4 als vielleicht etwas zu hoch erscheint.[1]

E. Baur hat in seinem Diagramm den Schmelzpunkt des Magnesiaolivin zu 1450°, den des Enstatit zu 1525° eingetragen. Daraus würde sich ergeben, daß der Enstatit um 75° höher schmilzt als der Magnesiaolivin, was gänzlich unrichtig ist, weshalb auch das Diagramm nicht den tatsächlichen Verhältnissen entspricht.[2]

Das Magnesiumorthosilikat kann bis zu 5 % Calciumorthosilikat in Form fester Lösung aufnehmen.

Die Reihe Mg_2SiO_4—Ca_2SiO_4 wurde zuerst von V. Pöschl einer experimentellen Untersuchung unterworfen.[3]

Nach V. Pöschl bilden beide Komponenten eine isodimorphe Mischungsreihe, dafür sprechen die spezifischen Gewichte der Mischungen und die Polymorphie von Ca_2SiO_4. Aber bei der niedrigen Temperatur, bei der die Mischungen zum Schmelzen zu bringen versucht worden waren (Fourquignonofen), war eine molekulare Durchdringung beider Komponenten kaum eingetreten (die Produkte waren, wie V. Pöschl selbst sagt, nicht vollkommen geschmolzen), so daß es der Mühe wert schien, die Reihe noch einmal vorzunehmen.

Wenn die beiden Komponenten eine isodimorphe Reihe bildeten, müßte das Magnesiumsilikat in einer zweiten monoklinen Modifikation existieren. Eine Darstellung einer dimorphen Form des Mg_2SiO_4 ist bisher nicht gelungen.

Nach V. Pöschl kristallisieren Mg_2SiO_4 und Ca_2SiO_4 zu iso-

[1] Der von J. H. L. Vogt angegebene Schmelzpunkt von 1450° bezieht sich auf einen Fe-haltigen Olivin. Silikatschmelzlösungen II, Kristiania 1904.

[2] E. Baur, Cosmografia chimica, Mailand 1908.

[3] V. Pöschl, l. c.

dimorphen Mischkristallen zusammen. Die Schmelzpunktkurve, die V. Pöschl ermittelte, würde am besten dem Typus V des B. Roozeboomschen Diagrammes entsprechen. Das Eutektikum wäre bei $60\,Mg_2SiO_4 : 40\,Ca_2SiO_4$ gelegen.

Nach unseren Versuchen, die aber unter wesentlich anderen Temperaturbedingungen ausgeführt wurden, liegt das Eutektikum näher der Mg_2SiO_4-Komponente und zwar bei $80\,Mg_2SiO_4 : 20\,Ca_2SiO_4$.

Was die in Fig. 3 dargestellte Schmelzpunktkurve betrifft, so wäre kurz folgendes zu bemerken: Das System enthält 5 Komponenten ($\gamma\,Ca_2SiO_4$, Mg_2SiO_4, $MgSiO_3$ [β- und γ-Form], MgO und CaO); das bei $80\,Mg_2SiO_4$ liegende Eutektikum von 1388° entspricht daher nicht der im Diagramm angegebenen Zusammensetzung, sondern einem Gemisch von viel Forsterit mit Periklas, wenig γ-Kalksilikat und etwas Enstatit (Glas und CaO).

Die Kristallkuchen mit 90 und 80 % Ca_2SiO_4, die unmittelbar nach dem Erstarren noch vollkommen kompakt und fest waren, waren nach ungefähr 15—30 Minuten zu einem staubförmigen Pulver zerfallen.

Mehrere Versuche, durch langsame oder raschere Abkühlung dieses Zerfallen zu verhindern, blieben ergebnislos, so daß schließlich die mikroskopische Untersuchung an in verschieden stark lichtbrechenden Flüssigkeiten eingebetteten Pulverpräparaten vorgenommen wurde.

Da zeigte sich die interessante Erscheinung, daß das Kalksilikat in die γ-Form umgewandelt war. Die Lichtbrechung war viel niedriger als für die beiden ersten Formen, im Mittel $n = 1.645$ (Monobromnaphtalin und Benzol) gegen $n = 1.720$ bei der α- und β-Form, Zwillingsbildung fehlte und der optische Charakter war negativ (dadurch auch Unterschied gegenüber der Verbindung $3CaO.2SiO_2$).

Die Zerstörung der obengenannten Schmelzen war demnach auf die Volumenzunahme zurückzuführen, die die β-Form beim Übergange in die γ-Form erleidet,[1] woran auch die Beimengung von selbst 20 Molproz. Mg_2SiO_4 nichts zu ändern vermochte.

Die übrigen im Diagramm projizierten Schmelzen waren nicht zerfallen und fest geblieben, obwohl auch hier nur die γ-Form des Kalksilikats auskristallisiert war.

[1] E. S. Shepherd und G. A. Rankin, *Z. anorg. Chem.* **71** (1911), 19 und C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie, Bd. 1, S. 809. (Artikel E. Dittler, Silikate und Aluminate des Zements.)

Zusatz von mehr als 20 % Magnesiumolivin verhindert den Zerfall der Schmelzen.

Da sich in einigen Präparaten auch Enstatit bzw. Klinoenstatit gebildet hatte, so wären folgende Reaktionen zwischen den ursprünglichen Reagentien anzunehmen.

Nach

$$Mg_2SiO_4 = MgSiO_3 + MgO$$

wären 2 Moleküle Forsteritmischung zusammengetreten und hätten Enstatit und Periklas gebildet, oder nach

$$Mg_2SiO_4 + SiO_2 = 2\,MgSiO_3$$

hätte Forsteritmischung noch einfacher Kieselsäure aus der Kalksilikatmischung aufgenommen, wobei sich freies CaO ausscheiden mußte.

Daß diese letzte Reaktion vorwiegend vor sich gegangen sein mußte, erkennt man an dem Fehlen von α-Wollastonit, der sich ebenso hätte bilden können wie Enstatit, aber in allen Schliffen fehlt. Enstatit bildet sich bei hoher Temperatur sehr rasch, die Magnesia reißt möglichst viel verfügbare Kieselsäure an sich und bildet das Metasilikat, während Forsterit leichter zerfällt. Dadurch entsteht ein Überschuß an Kalk, der mangels verfügbarer Kieselsäure sich frei ausscheidet.

Der Diopsid kann $CaSiO_3$ und $MgSiO_3$ in fester Lösung aufnehmen und auch umgekehrt kann $CaSiO_3$ als α-Wollastonit Diopsid in nicht unbeträchtlicher Menge lösen.[1]

Es ist sicher, daß bei der schnellen Abkühlung des Kohleofens auch feste Lösungen von Ca_2SiO_4 in Mg_2SiO_4 und umgekehrt entstanden sind. In dem Präparate $55\,Ca_2SiO_4 - 45\,Mg_2SiO_4$ (Fig. 12, Taf. VIII) finden sich z. B. lange nach α' entwickelte Leisten, die weder als Forsterit noch als γ-Kalksilikat zu identifizieren und nach Art eines Eutektikums auskristallisiert waren. Als Zwischenmasse findet sich neben Periklas auch Ansammlung von sehr viel stärker lichtbrechenden Körnern: Zur Entscheidung der Frage, ob neben MgO auch CaO in den Schmelzen auskristallisiert war, dienten neben gelegentlich auftretenden optischen Anomalien bei den regulär kristallisierenden Calciumoxydkörnern die Lichtbrechungsverhältnisse. CaO besitzt eine um etwa 0.07 höhere Lichtbrechung als MgO. A. L. Day[2] und Genossen benutzten zur Bestimmung des Brechungs-

[1] E. T. Allen u. W. P. White, *Amer. Journ. Sci.* [4] **27** (1909), 1—47.

[2] A. L. Day usw., *Tscherm. Min. petr. Mittlg.* **26** (1907), 3.

index des CaO eine Auflösung von Arsensulfid in Arsenbromid, wobei jedoch die rasche Zersetzung des CaO hindernd wirkte. Die fraglichen Präparate wurden deshalb in Pulverform in Jodmethylen eingebettet und an unmittelbar benachbarten Kristallen die Lichtbrechung relativ verglichen. Während der Periklas beinahe verschwindet, bleiben die stärker brechenden Calciumoxydkörner weiterhin sichtbar. Zur Kontrolle dienten die beiden Präparate:

$80\,Mg_2SiO_4 : 20\,Ca_2SiO_4$ und
$20\,Mg_2SiO_4 : 80\,Ca_2SiO_4$.

Es zeigte sich, daß in den Mg-reichen Mischungen Periklas in den Ca-reichen dagegen CaO auskristallisiert war.

Reines MgO wurde im Moissanofen durch Schmelzen von Magnesiumcarbonattrihydrat hergestellt und das Pulverpräparat unter dem Mikroskop untersucht. In Jodmethylen (1.74) eingebettet verschwinden die körnig ausgebildeten Kristalle beinahe. Es war demnach Periklas ($n = 1.736$) entstanden. Ganz dieselben Körner finden sich auch in der Schmelze Mg_2SiO_4, sowie in allen dieser Verbindung unmittelbar benachbarten MgO-reichen Mischungen.

Auffallend ist das Fehlen von Monticellit in den intermediären Gliedern der Reihe.

In der Schmelzpunktskurve fehlt das Maximum, aus dem auf die Existenz einer künstlichen Phase dieser Verbindung zu schließen gewesen wäre, und auch die Untersuchung der Dünnschliffe ergab keinen Monticellit.

Der Monticellit kristallisiert in grauen Körnern, spaltbar nach den 3 Pinakoiden und unterscheidet sich durch den kleinen optischen Achsenwinkel von $2V_{Na} = 37^\circ 31'$ von Olivin und Forsterit, bei denen der Winkel der optischen Achsen ca. 86° beträgt. In der Mischung $50\,Ca_2SiO_4 : 50\,Mg_2SiO_4$, die chemisch dem Monticellit entspricht, ist kein Monticellit zur Ausscheidung gekommen, obwohl man ihn hier erwarten sollte. Ob die Schmelztemperatur von 1465° (übereinstimmend mit V. Pöschls Angabe 1460°) dem Schmelzpunkt des natürlichen Minerals entspricht, ist nicht sichergestellt. An Stelle des Monticellit finden sich olivinähnliche Körner, Periklas und ein drittes nicht näher bestimmbares Silikat, was auf einen vollständigen Zerfall der Schmelze hindeutet.

J. Koenigsberger[1] hat in einem interessanten Artikel über Protokontakt-Mineralbildungen darauf hingewiesen, daß die

[1] C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie, Bd. II (1912), 39.

Kontaktmineralien im Kalk, die zumeist in Hohlräumen kristallisieren, teils in Kohlensäure von etwa 900° an abwärts, teils, namentlich bei tieferer Temperatur in Wasser, auskristallisiert wären. Dazu gehört auch der Monticellit, und es scheint fraglich, ob sich dieses Mineral überhaupt bei hoher Temperatur aus dem Schmelzflusse bilden kann. Die Sommaauswürflinge, welche Monticellit und Forsterit enthalten, sind jedenfalls auch unter Mitwirkung von Mineralisatoren und nicht aus dem „trockenen Schmelzflusse" entstanden.

IV. Reihe: Ca_2SiO_4—$MgSiO_3$.

Kalkolivin. Enstatit.

Es ist interessant, daß die Umwandlung des Calciumorthosilikats auch eintritt, wenn als zweite Komponente Enstatit ($MgSiO_3$) hinzugegeben wird, und zwar zerfallen die Schmelzen bis zu einem Maximalgehalt von 50 Molproz. an Enstatit. Von der Mischung 50 Molproz. Ca_2SiO_4, 50 Molproz. $MgSiO_3$ an, war ein Zerfall nicht weiter zu beobachten.

In den Schliffen von 50 Molproz. $MgSiO_3$ bis 80 Molproz. $MgSiO_3$, die gut und glasfrei kristallisiert waren, findet sich neben der γ-Form des Calciumorthosilikats Enstatit, manchmal in Form feiner zwillingslamellierter Nadeln vom Typus des Klinoenstatits. In der Schmelze 50 Molproz. $MgSiO_3$, 50 Molproz. Ca_2SiO_4 hat sich das Calciumorthosilikat zuerst ausgeschieden und dieses bleibt das erste Ausscheidungsprodukt bis zur Konzentration 80 Molproz. $MgSiO_3$: 20 Molproz. Ca_2SiO_4.

Die Schliffe 6, 7 und 8 sehen Legierungen sehr ähnlich. Schliff 8 entspricht auch optisch einem Eutektikum.

Bei der Zusammensetzung 90 $MgSiO_3$: 10 Ca_2SiO_4 wird Enstatit das erste Ausscheidungsprodukt.

Bei einem Blick auf die Kurve fällt vor allem die auffallend tiefe Erweichungstemperatur der Kristallisationsprodukte 6, 8 und 9 ins Auge. Der Schmelzpunkt der im Kohleofen kristallin erstarrten Schmelze 8 wurde deshalb im Heizmikroskop kontrolliert und hier zu 1200° bestimmt.

In keinem der Schliffe finden sich andere Mineralien als das γ-Orthosilikat des Kalkes und Enstatit (Klinoenstatit, β-Modifikation). Im Vergleich zu den Reihen II und III:

$$Mg_2SiO_4 + \alpha\, CaSiO_3$$

und

$$Mg_2SiO_4 + Ca_2SiO_4$$

ist das Resultat interessant, weil sich ergab, daß das γ-Orthosilikat und Enstatit nebeneinander stabil sind, auch wenn die Abkühlung eine verhältnismäßig rasche war.

Daß die Temperaturbestimmungen nach der optischen Pyrometermethode verwendbar sind, dafür sprechen die Resultate der Schmelzpunktsbestimmungen, z. B. am α-Magnesiumsilikat, dessen Erweichungspunkt zu 1500° bestimmt wurde.

J. Johnston und L. H. Adams[1] geben in ihrer letzten Tabelle den Schmelzpunkt des α-Magnesiumsilikats zu 1557° an, eine Temperatur, bei der das Silikat bereits so flüssig ist, daß es beim Herausziehen aus dem Tiegel in viskosen Tropfen am Kohlestab haften bleibt.

Tabelle 4.

Versuch	Molekülprozente		Erweichungstemperaturen gemessen mit dem optischen Pyrometer	Anmerkung
	Kalkolivin	Enstatit		
1	100	0	2130° (?)	Sämtliche Schmelzen zerfallen zu einem grauen Pulver
2	90	10	1825	
3	80	20	1650	
4	60	40	1525	
5	50	50	1425	
6	40	60	1350	(8) Kontrolle im Heizmikroskop, Beginn des Schmelzens 1280°, β- und γ-Modifikation auskristallisiert
7	30	70	1330	
8	20	80	1300	
			Punkt e' in Fig. 7	
9	10	90	1320°	
10	0	100	1500 [2]	

Nach J. H. L. Vogt kristallisiert in solchen Schmelzen, in denen das Verhältnis $CaO : MgO = 1$ ist, monokliner Augit mit einer Auslöschung $c\gamma$ von 37—40°. Augit kristallisiert auch bei dem Verhältnis $CaO : MgO = 2 : 1$ bis $3 : 1$, dann werden aber die Kristalle kleiner. Bei einem Verhältnis $CaO : MgO = 1 : 3$ scheidet sich Enstatit aus.[3] In den Schmelzen der Reihe mit dem Verhältnis $2CaO : MgO : 2SiO_2$ schied sich neben Kalkolivin rhombischer Pyroxen (Enstatit) aus, obwohl Kalküberschuß vorhanden war.

Nach J. Morozewicz scheidet sich das hexagonale Kalksilikat bei dem Verhältnis $CaO : MgO = 3 : 1$ ab. Es fand sich in den

[1] J. Jonston und W. H. Adams, *Z. anorg. Chem.* **72** (1911), 11.

[2] E. T. Allen, E. Wright, J. Clement fanden für $MgSiO_3$ nach der thermischen Methode ein Schmelzintervall von 1550—1560°. *Am. Journ.* **22** (1906). Die Wärmeabsorption ist aber, wie Versuche beweisen, erst oberhalb des Erweichungszustandes bermerkbar.

[3] J. Morozewicz, *Tscherm. Min. petr. Mittlg.* **18** (1899), 109.

Schmelzen dieser Reihe nicht vor. Monokliner Augit fehlte in allen den Präparaten, in denen das Verhältnis

$$CaO : MgO = 1 : 1$$
$$CaO : MgO = 2 : 1 \text{ oder}$$
$$CaO : MgO = 1 : 2$$

war, immer unter der Voraussetzung gleichen Kieselsäuregehaltes (SiO_2 = 2 Moleküle) in allen 3 Versuchen.

Die Erweichungspunkte bei raschem Erhitzen in die Kurve eingetragen ergaben folgendes Diagramm.

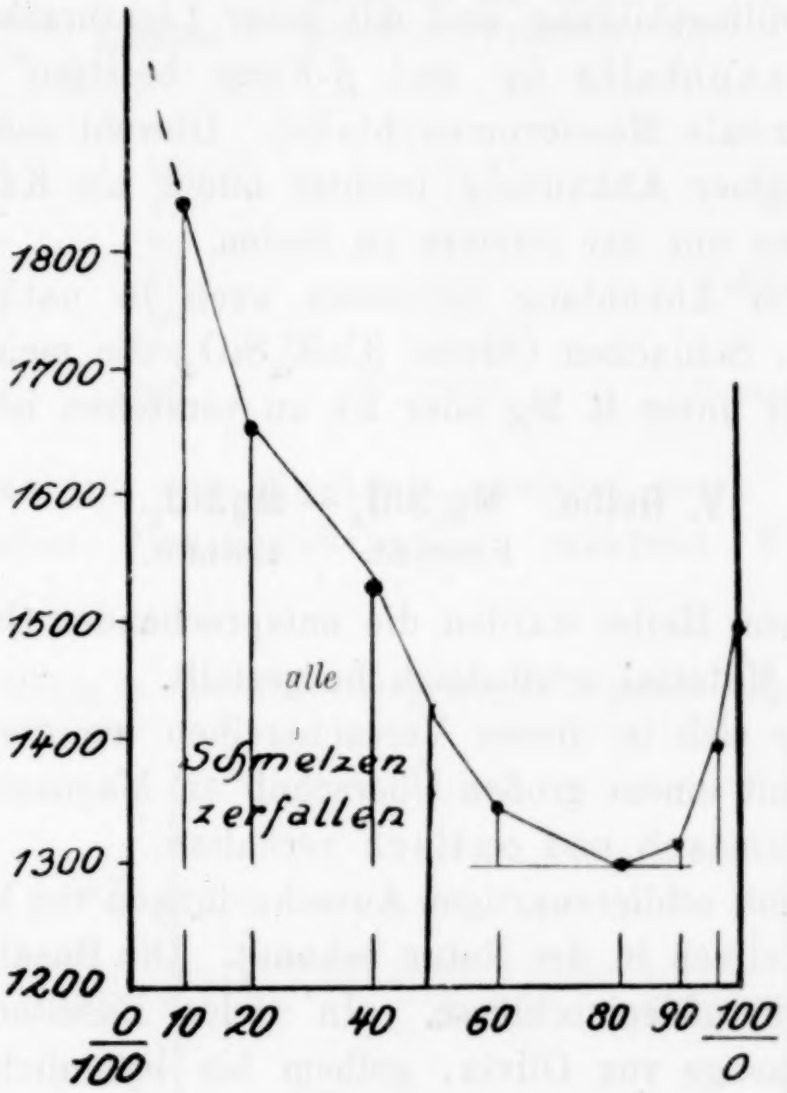


Fig. 5.

$\gamma\, Ca_2SiO_4$ und $MgSiO_3$ kristallisieren offenbar nach dem einfachen eutektischen Schema, ohne daß eine Mischkristallbildung oder die Bildung einer intermediären Verbindung statt hat. Es ist dies der seltene Fall, wo aus einem Gemenge von Kalk, Magnesia und Kieselsäure nur 2 Minerale aus dem Schmelzfluß auskristallisieren.

$MgSiO_3$ besitzt eine geringe Unterkühlung, wie schon R. C. Wallace beobachten konnte,[1] und das mag wohl auch die Ursache

[1] R. C. Wallace, *Z. anorg. Chem.* **63** (1909), 1—48.

dafür sein, daß die Ausscheidung beider Komponenten, des Kalkolivin und des Enstatit nach dem eutektischen Schema erfolgen konnte.

Auch das große Kristallisationsvermögen beider Komponenten begünstigt die eutektische Kristallisation.

Der Enstatit (Klinoenstatit) ist farblos, ohne Pleochroismus und meist nach (100) und (010) entwickelt. Sehr häufig gewahrt man polysynthetische Zwillingsbildung und kleine Auslöschungsschiefe. Der Olivin ist ein Kalkolivin, und zwar die schon früher beschriebene γ-Form, kenntlich an der kleinen Auslöschungschiefe $c\gamma$ 3°, ohne Zwillingsbildung und mit einer Lichtbrechung kleiner als Monobromnaphtalin (α- und β-Form besitzen eine Lichtbrechung größer als Monobromnaphtalin). Obwohl sich Magnesiaolivin bei langsamer Abkühlung leichter bildet als Kalkolivin, ist in den Schmelzen nur der letztere zu finden.

Bei schneller Abkühlung entstehen auch in natürlichen Gesteinen sowie in Schlacken Olivine $(CaR)_2SiO_4$, die mehr Ca als R enthalten,[1] wobei unter R Mg oder Fe zu verstehen ist.

V. Reihe. Mg_2SiO_4 — $MgSiO_3$.

Forsterit. Enstatit.

Auch in dieser Reihe wurden die entsprechenden Gemische aus analysenreinem Material synthetisch hergestellt.

Es handelte sich in diesen Versuchsreihen um die Frage, wie sich Produkte mit einem großen Überschuß an Magnesia gegenüber Kieselsäure thermisch und optisch verhalten.

Olivinfelse mit schlierenartigen Ausscheidungen von Metasilikaten (Bronzit) sind vielfach in der Natur bekannt. Die Basalte enthalten Bronzite als Olivinfelseinschlüsse. In vielen Basalten treten gesteinsartige Gemenge von Olivin, gelbem bis bräunlichem Bronzit und Diopsid auf, die als die ältesten Kristallisationen des Basaltmagmas angesehen werden.[2]

Die künstlichen Gemische der beiden Fe-freien Komponenten erstarren kristallin; es bildet sich auch bei rascher Abkühlung kein Glas. Man erkennt aus der mikroskopischen Untersuchung, daß bei einem Überschuß der Olivinkomponente diese sich stets zuerst ausschied und daß erst dann, wenn die Menge des Orthosilikats nur mehr 30 Molproz. betrug, der Enstatit zur Erstausscheidung gelangte.

[1] J. H. L. Vogt, Die Schlacken in C. Doelters Handbuch der Mineralchemie S. 946, 1912.

[2] H. Rosenbusch, Elemente der Gesteinslehre, S. 320, 1901.

Das Gemenge 30 Molproz. Olivin, 70 Molproz. Enstatit kann als das „eutektische" angesehen werden. Der Erweichungspunkt dieses Gemenges wurde mit dem optischen Pyrometer annähernd zu 1480° bestimmt; er liegt viel näher dem Schmelzpunkte der niedriger schmelzenden Komponente (Fig. 6).

Tabelle 5.

Versuch	Molekülproz. Mengenverhältnis		Erweichungspunkte, gemessen mit dem optischen Pyrometer	Anmerkung
	Magnesia Olivin	Enstatit		
1	100	0	—	Schmelzpunkt nicht bestimmt, Zerfallstemperatur 1655°
2	80	20	1640°	
3	60	40	1605	
4	40	60	1520	—
5	30	70	1480	Eutektikum Punkt ei. Fig. 7
6	20	80	1500	
7	10	90	1505	
8	0	100	1500	Enstatit u. Klinoenstatit

Zusammen mit Enstatit erstarrt auch der Forsterit homogen ohne Periklasbildung, während Forsterit allein zerfällt.

Die Punkte in der Kurve eingetragen, ergaben folgendes Bild:

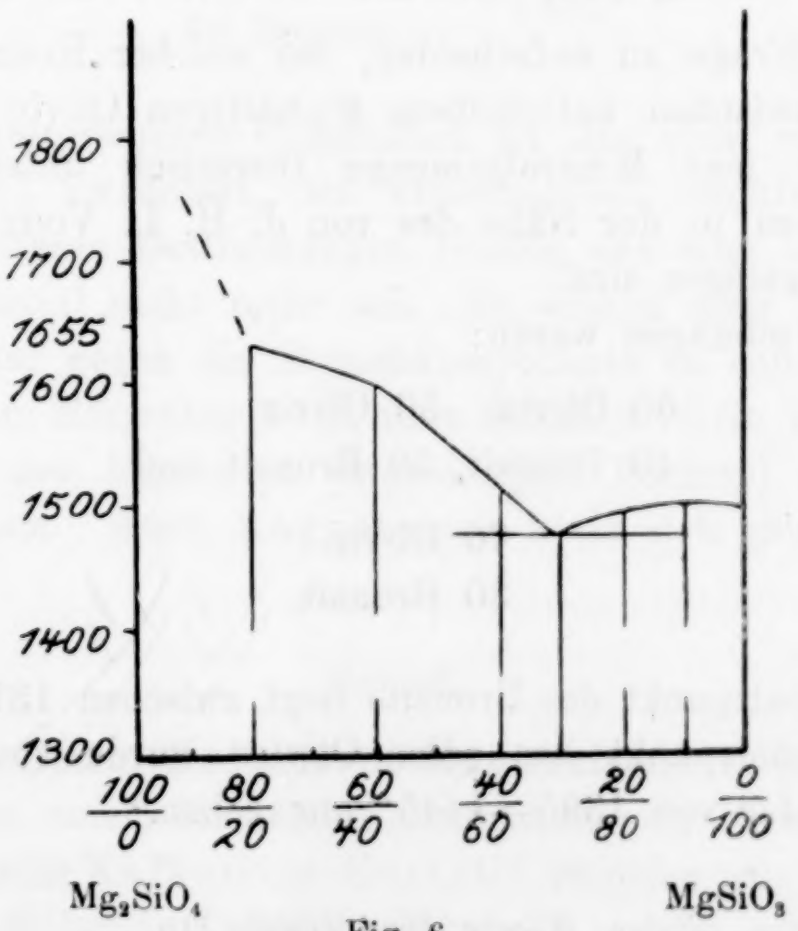


Fig. 6.

Es ist bekannt, daß durch eine plötzliche Druckentlastung teilweises Wiederschmelzen eintreten kann. Die korrodierten Olivine in Basaltgläsern können so entstanden sein.

In den Präparaten der Reihe

$$Mg_2SiO_4 — MgSiO_3$$

finden sich nun Olivine (Fig. 11, Taf. VI), die ganz dasselbe Aussehen zeigen, wie die von F. Rinne in seiner praktischen Gesteinskunde abgebildeten Kristalle. Irgendwelche Druckwirkung kann bei unseren Versuchen in keiner Weise in Frage kommen, weshalb für die Korrosionswirkung folgende Erklärung aufgestellt wird: Wie eingangs erwähnt, wurden die Schmelzen nach erfolgter Abkühlung wieder aufgeschmolzen. Bei der Aufschmelzung wurde zunächst das zwischen den größeren Kristallen liegende Eutektikum gelöst und diese Schmelze griff dann die großen Olivine an und zerstörte dieselben. An einzelnen Stellen sind tatsächlich nur spärliche Reste der ursprünglichen Kristalle erhalten geblieben. Es braucht also durchaus nicht immer Druckentlastung die Ursache zu sein, daß Korrosionserscheinungen entstehen, auch Abkühlung und teilweises Wiederaufschmelzen, das bei Ergußgesteinen ohne Druckentlastung erfolgen kann, bewirkt dasselbe Phänomen.

Gemenge von natürlichem Olivin-Bronzit.

Um die Frage zu entscheiden, bei welcher Konzentration das Eutektikum zwischen natürlichem Fe-haltigen Olivin und Bronzit liegt, wurden jene Mineralgemenge thermisch untersucht, deren Konzentrationen in der Nähe des von J. H. L. Vogt angegebenen Eutektikums gelegen sind.

Diese Mischungen waren:

60 Olivin, 50 Olivin
40 Bronzit, 50 Bronzit und

70 Olivin
30 Bronzit.

Der Schmelzpunkt des Bronzits liegt zwischen 1370 und 1400°. Für den Schmelzpunkt des edlen Olivins wurde von C. Doelter eine Temperatur von 1395—1445° angegeben.[1]

[1] C. Doelter, *Sitzber. Wiener Akad.* (1906), 115.

Schmelzpunktsbestimmung an reinem natürlichem Olivin.

Reinster Chrysolith wurde gepulvert und im Platinschälchen des Heizmikroskops erhitzt. Man fand, daß nach 3stündiger Erhitzungsdauer auch bei 1550° — der höchst erreichbaren Temperatur des Instrumentes — der Beginn des Schmelzens noch nicht eingetreten war.

Der Schmelzpunkt dieses Fe-armen Olivins liegt sicher oberhalb 1550°.

150 g reinster Olivin aus Ceylon (Chrysolith) wurde gepulvert und die verwitterten, durch Fe braun gefärbten Körner mit der Pinzette ausgelesen. Der Rückstand wurde mit sehr verdünnter HCl-Lösung gewaschen und geschlämmt. Das gereinigte Mineral wurde nun feinst gepulvert und das Pulver mit den entsprechenden Mengen Bronzit von Kraubat gemischt und im Kohleofen geschmolzen.

Die Schmelzpunktsbestimmungen ergaben:

70 Olivin 30 Bronzit	1430°
60 Olivin 40 Bronzit	1410°
50 Olivin 50 Bronzit	1400°
30 Olivin 70 Bronzit	1400°

Ein ausgesprochenes Eutektikum ist also nicht wahrzunehmen, wenn es nicht zwischen den experimentell ermittelten Punkten liegt. Zu weiteren Bestimmungen reichte das sehr kostbare reine Chrysolithmaterial nicht mehr aus. Es scheint aber der Tiefpunkt der Temperatur gegen die Bronzitkomponente zu zuliegen.

Unter dem Mikroskop ist in allen Schliffen Olivin neben Enstatit (zum Teil in den bekannten verzwillingten Formen) zur Ausscheidung gekommen. Auch Magneteisen hatte sich gebildet.

Schluß.

In der Reihe Kalkolivin-Magnesiaolivin zerfielen alle Schmelzen von einem Kalkorthosilikatgehalt von 70 Molproz. an.

In der Reihe Kalkolivin-Enstatit zerfielen alle Gemenge mit mehr als 40 Molproz. Kalkorthosilikat.

In den Reihen Magnesiaolivin-α-Kalksilikat und Magnesiaolivin-Enstatit war ein Zerrieseln der Schmelzprodukte nicht zu beobachten. Nur in jenen Produkten also, wo Gelegenheit gegeben war zur Umwandlung der α-Ca_2SiO_4-Form in die γ-Form, trat

Die Kurve der Erweichungspunkte der natürlichen Mineralgemenge mit Hilfe des optischen Pyrometers bestimmt ergab folgendes Diagramm:

Olivin-Bronzit (Mineralgemenge).

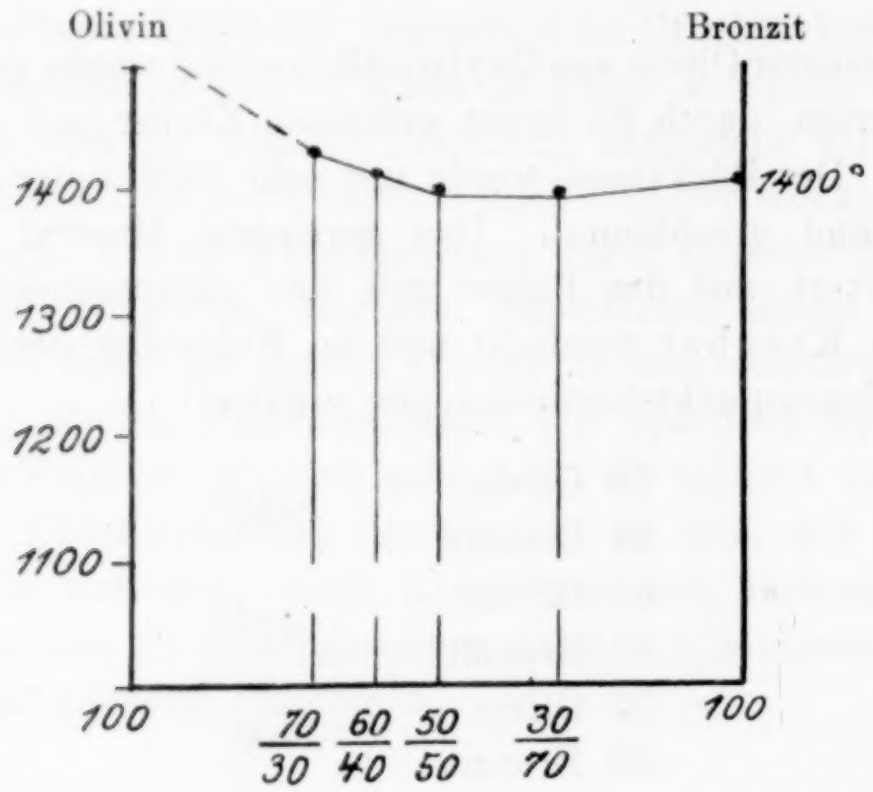


Fig. 7.

der Zerfall ein. Rechnet man die Molproz. CaO, MgO und SiO_2 der beiden Mischungen

a $70\,Ca_2SiO_4$ und b $50\,Ca_2SiO_4$
$30\,Mg_2SiO_4$ $50\,MgSiO_3$

so ergeben sich folgende Zahlen:

	CaO	MgO	SiO_2	
a	48	14	37	} Molproz.
b	41	15	44	

Bei allen Gemengen aus CaO, MgO und SiO_2, die mindestens 40 Molproz. CaO enthalten, verursacht die polymorphe Umwandlung der Kalksilikatphase eine gänzliche Zerstörung der Schmelzprodukte.

Die Rechnung in Molprozent ergibt die chemische Übereinstimmung der beiden Grenzmischungen a und b.

Zu dem E. Baurschen Diagramm wäre folgendes zu bemerken:

Der im Diagramm nach J. H. L. Vogt angegebene Schmelz-

punkt des natürlichen Olivins von 1450° wäre im System durch einen höheren Temperaturpunkt, der höher gelegen ist als 1655°, zu ersetzen; er scheidet sich unter den in der Einleitung angegebenen Abkühlungsbedingungen aus seiner reinen Schmelze niemals vollkommen homogen aus, sondern wie die Untersuchung u. d. M. ergab, bildet sich neben viel Forsterit jedesmal etwas Periklas und Enstatit nach der Gleichung:

$$Mg_2SiO_4 = MgO + MgSiO_3.$$

Es tritt also ein Zerfall des Produktes bei der Abkühlung ein. Wenn ein Eutektikum zwischen Olivin und Enstatit existierte, was nach unseren und den Untersuchungen J. H. L. Vogts wahrscheinlich ist (auch für die natürlichen Mineralien), so wäre dasselbe nicht bei 60 Olivin 40 Enstatit, sondern näher bei der Enstatitkomponente gelegen. Bei den Kunstprodukten, die homogen zu Enstatit und Olivin (ohne Periklas) erstarrten, sinkt die Kurve allmählich nach dem Schmelzpunkte des Enstatits hin. Da auch der natürliche Olivin bei einer höheren Temperatur schmilzt als der Enstatit — verschiedene Enstatite und Bronzite, deren Schmelzpunkt C. Doelter bestimmt hatte, erreichen bei höchstens 1400° den amorphen Zustand,[1] während der von uns verwendete Chrysolith auch bei 1550° noch nicht geschmolzen war —, so wird das Eutektikum auch bei den natürlichen Mineralien gegen den Enstatit hin zu verschieben sein. Auch der Schmelzpunkt des natürlichen reinen Olivin von 1450°, wie ihn E. Baur[2] in sein Diagramm eingesetzt hat, und wie er von R. Marc[3] in seine Gleichgewichtslehre übernommen wurde, ist noch zu niedrig.

C. Doelter bemerkt ganz richtig, daß der Schmelzpunkt von $MgSiO_3$ fälschlich höher als der von Mg_2SiO_4 angenommen wurde, während der Schmelzpunkt von $CaSiO_3$ in der Dreiecksprojektion viele hundert Grade unter dem Schmelzpunkt der Ca_2SiO_4-Komponente zu liegen kommt.[4] Das sind Widersprüche, die die Genauigkeit des Diagramms beeinträchtigen.

Auch die Punkte *a*, *g* und *h*, die Eutektika zwischen CaO, MgO und SiO_2 darstellen, sind nur theoretisch berechnet und nicht

[1] C. Doelter, *Tscherm. Min. petr. Mitt.* **22** (1903).

[2] E. Baur, Cosmografia chimica (Milano 1908).

[3] R. Marc, Chemische Gleichgewichtslehre, Jena (1911).

[4] C. Doelter, Die Silikatschmelzen, im Handbuch der Mineralchemie S. 756, 1912.

experimentell bestimmt worden. Wir wollen versuchen, auf Grund der in dieser Arbeit experimentell ermittelten Daten eine Dreiecksprojektion für die künstlichen Minerale und ihre Eutektika zu entwerfen und die neuen Punkte in das Diagramm (Fig. 8) eintragen.

Den Punkt *a* des E. Baurschen Diagramms stellt in unserer Figur Punkt *c* dar: $70\,MgSiO_3.30\,Mg_2SiO_4$ mit einer Erweichungs-

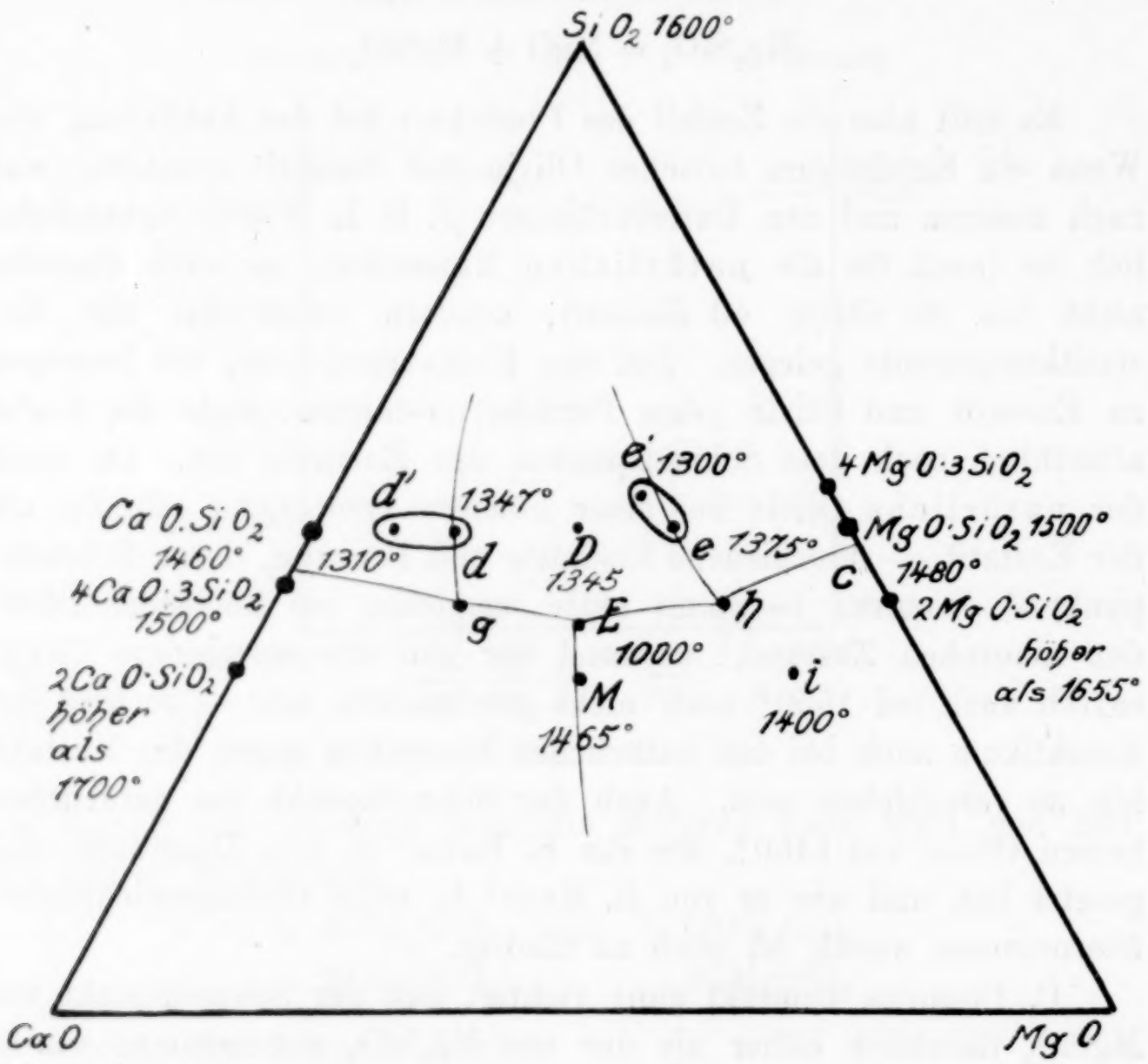


Fig. 8.

temperatur von 1480°. Die Mischung entspricht 46 Molproz. MgO und 54 Molproz. SiO_2. Es hat sich ferner herausgestellt, daß in der Nähe der von R. Marc als Eutektika bezeichneten Temperaturtiefpunkte 1347° für die Zusammensetzung $28\,MgSiO_3.72\,CaSiO_3$ un 1375° für die Zusammensetzung $68\,MgSiO_3.32\,CaSiO_3$ (Punkte *d* und *e* im E. Baurschen Diagramm) zwei weitere Temperaturminima

[1] Die Schmelzpunkte von CaO und MgO wurden neuerdings von O. Ruff, H. Seifenheld und J. Suida bestimmt. *Z. anorg. Chem.* **82** (1913), 373.

d' und *e'* liegen, die den Mischungen $20\,Mg_2SiO_4.80\,CaSiO_3$ und $80\,MgSiO_3.20\,Ca_2SiO_4$ entsprechen.

Rechnet man diese Gemenge auf die Molprozente der drei Komponenten MgO, CaO und SiO_2 um, so ergibt sich für:

Punkt *d*: $28\,MgSiO_3.72\,CaSiO_3$ = MgO 36 Molproz., CaO 10 Molproz., SiO_2 54 Molproz. (1347°).

Punkt *d'*: $20\,Mg_2SiO_4.80\,CaSiO_3$ = MgO 14 Molproz., CaO 37 Molproz., SiO_2 49 Molproz. (1310°).

Punkt *e*: $68\,MgSiO_3.32\,CaSiO_3$ = MgO 27 Molproz., CaO 17 Molproz., SiO_2 56 Molproz. (1375°).

Punkt *e'*: $80\,MgSiO_3.20\,Ca_2SiO_4$ = MgO 28 Molproz., CaO 20 Molproz., SiO_2 53 Molproz. (1300°.)

Bei einem Vergleich der Punkte *e* und *e'* wird es klar, daß das von uns bestimmte Eutektikum sich sehr dem von E. T. Allen und W. P. White[1] ermittelten eutektischen Gemische nähert, und daß in Anbetracht der verschiedenen Messungsmethoden die Übereinstimmung als eine gute bezeichnet werden darf.

Auch die Mischung *d'* liegt sehr nahe dem von E. T. Allen und W. P. White bestimmten Gemenge *d*. Um die Punkte *d* und *e* konzentrieren sich eben eine Anzahl 3-Stoffmischungen mit tiefer Erstarrungstemperatur, die nach der üblichen graphischen Methode an der Spitze einer verkehrten Pyramide liegen. Eine von diesen Mischungen muß ihre graphische Position an der Spitze der Pyramide selbst haben.

Der Punkt *M* entspricht der chemischen Zusammensetzung vom Typus des Monticellit 1465°.

Der Punkt *D* bei 1345°[2] gehört der Verbindung Diopsid an, das ist jedoch synthetischer Diopsid, denn der natürliche Diopsid von Zermatt schmilzt bei 1320°.[3]

Punkt *E* 1000° entspricht dem ternären Eutektikum Diopsid-Olivin-Ackermannit J. H. L. Vogts, das eine chemische Zusammensetzung von:

42.5 Molproz. SiO_2,
30.5 Molproz. CaO,
27.0 Molproz. MgO,

besitzt.

---

[1] E. T. Allen u. W. P. White, *Amer. Journ. Sci.* [4] **37** (1909), 1—47.
[2] C. Doelter, *Sitzber. Wiener Akad.* **115** (1906).
[3] E. Dittler, *Z. anorg. Chem.* **69** (1912), 284.

Auch *g* und *h* sind ternäre eutektische Punkte und den Berechnungen J. H. L. Vogts entnommen.

Außer diesen Punkten ist es uns noch gelungen, ein Temperaturminimum bei dem Punkte *i* angehörend der Mischung:

$$20\,Ca_2SiO_4 . 80\,Mg_2SiO_4 = MgO\ 43\ \text{Molproz.},\ CaO\ 15\ \text{Molproz.},\ SiO_2\ 42\ \text{Molproz.}$$

aufzufinden und die Temperatur zu 1400° zu ermitteln.

Herrn Hofrat Prof. Dr. C. Doelter sowie Herrn Privatdozenten Dr. E. Dittler danke ich herzlichst für die Unterstützung und die vielen Ratschläge, die sie mir während der Arbeit angedeihen ließen, Herrn Dr. G. Schwaiger danke ich bestens für die Ausführung der Mikrophotographien und seine werktätige Mithilfe bei den Schmelzversuchen.

Wien, Mineralogisches Institut der k. k. Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Oktober 1913.

Register für die Bände 82—84.

Autorenregister.

Arrivaut, G. 83, 193. Legierungen von Mangan und Silber.
Atomgewichtskommission, Internationale 84, 273. Bericht 1914.
Banerjee, Manindra Nath 83, 113. Einwirkung der Sulfide der Allylgruppe auf Bleiamalgam und Quecksilber.
Beckmann, Ernst 84, 97. Zur Kenntnis der Legierungen von Selen und Jod (m. E. Grünthal).
— 84, 103. Zur Frage der Existenz von Selen-Jodverbindungen (m. O. Faust).
Bell, N. M. 82, 145. Geschwindigkeit der Sauerstoffentwickelung aus Chlorkalklösungen bei Gegenwart kleiner Mengen von Kobaltnitrat und über den Einfluß verschiedener Verbindungen auf diese.
Bender, W. 83, 149. Verwendung des Calciumhydrids zur „autogenen Reduktion" der „Rohsulfate" bei der Darstellung des Radiums und Mesothoriums (m. E. Ebler).
— 84, 77. Über die „fraktionierte Adsorption" und „fraktionierte Desadsorption" von Radium-Bariumsalzen an kolloidalem Mangansuperoxydhydrat (m. E. Ebler).
Benewolensky, J. 82, 420. Über Komplexverbindungen organischer Sulfide mit vierwertigem Platin (m. L. Tschugaeff).
Bhaduri, Kshitibhusan 82, 164. Komplexe Kupfer-Alkali-Ferricyanide (m. S. Sarkar).
— 84, 95. Die Zersetzung von Nitroprussiden durch einige Reagenzien.
— 84, 113. Die Einwirkung von Chlorperoxyd auf Alkohol.
Bhattacharyya, Devendra Nath 82, 141. Die Elektrolyse von Silbernitrit u. die Überführungszahl des Nitritions (m. N. Dhar).
— 82, 357. Leitvermögen verdünnter Lösungen einiger Natriumsalze in Äthylalkohol (m. N. Dhar).
Biltz, Wilhelm 82, 438. Notiz über Berylliumverbindungen.
— 83, 163. Über Ammoniakverbindungen der Nickelhalogenide (m. B. Fetkenheuer).
— 83, 177. Über den thermischen Abbau der Kobaltiake.
Bleyer, B. 82, 71. Über die Natur der alkalischen Berylliumlösungen (m. S. W. Kaufmann).
Bornemann, K. 82, 216. Studien über Abröstung von Zinksulfidniederschlägen und über ein neues Mittel zur schnellen Ausflockung dieser Niederschläge aus saurer Lösung (gegenseitige Fällung zweier Kolloide, angewandt auf ein analytisches Problem).
Bowen, N. L. 82, 283. Schmelzerscheinungen bei den Plagioklas-Feldspaten.
Breuning, E. 83, 329. Beiträge zur Kenntnis der Überspannungserscheinungen (m. A. Thiel).
Briggs, S. H. C. 82, 441. Kaliumhydroxopentafluorostanneat.
Browning, Philip E. 84, 227. Darstellung von Tellursäure und eine Reaktion auf gebundene tellurige Säure (m. H. D Minnig).
Burgess, G. K. 82, 361. Schmelzpunkte refraktärer Elemente. I. Elemente vom Atomgewicht 48—59 (m. R. G. Waltenberg).
Chlopin, W. 82, 401. Über Verbindungen des Platonitrits mit organischen Dithioäthern (m. L. Tschugaeff).

Czakó, Emerich 82, 249. Über Heliumgehalt und Radioaktivität von Erdgasen.
D'Ans, J. 84, 145. Untersuchungen über die Bildung von Persäuren aus organischen Säuren und Hydroperoxyd (m. W. Frey).
Dhar, Nilratan 82, 141. Die Elektrolyse von Silbernitrit und die Überführungszahl des Nitritions (m. D. N. Bhattacharyya).
— 82, 357. Leitvermögen verdünnter Lösungen einiger Natriumsalze in Äthylalkohol (m. D. N. Bhattacharyya).
— 84, 224. Veränderlichkeit u. Unbeständigkeit v. Kobaltamminen.
Dittrich, M. 83, 27. Über Bestimmung von Schwefel in Pyrit und anderen Sulfiden.
Ebler, E. 83, 149. Verwendung des Calciumhydrids zur „autogenen Reduktion der „Rohsulfate" bei der Darstellung des Radiums u. Mesothoriums (m. W. Bender).
— 84, 77. Über die „fraktionierte Adsorption" und „fraktionierte Desadsorption" von Radium-Bariumsalzen an kolloidalem Mangansuperoxydhydrat (m. W. Bender).
Eitel, W. 83, 39 u. 328. Beiträge zur Theorie der Aluminiumdarstellung (m. R. Lorenz u. A. Jales).
Endell, K. 83, 267. Die optische Orientierung einiger Metallschmelzen (m. H. Hanemann).
Ensgraber, F. 84, 340. Über Salze von Phosphato-, Sulfato-, und Perchloratoferrisäuren (m. R. F. Weinland).
— 84, 368. Über Perchlorate des Aluminiums, Chroms und Magnesiums (m. R. F. Weinland).
Faust, Otto 84, 103. Zur Frage der Existenz von Selen-Jodverbindungen (m. E. Beckmann).
Fedotieff, P. P. 82, 341. Zur Theorie der Kaustizierung von Alkalicarbonatlösungen.
Fetkenheuer, Bruno 83, 163. Über Ammoniakverbindungen der Nickelhalogenide (m. W. Biltz).
Fichter, Fr. 82, 193. Die Reaktionen des Aluminiumnitrids (m. A. Spengel).
Fischer, W. 82, 329. Über die Abhängigkeit der Lichtabsorption einiger Metallsalze von der Art der Bindung I. Merkurisalze (m. H. Ley).
Flade, Fr. 82, 173. Gallerten aus malonsaurem Barium und ihre Mikrostruktur.
Frey, W. 84, 145. Untersuchungen über die Bildung von Persäuren aus organischen Säuren und Hydroperoxyd (m. J. D'Ans).
Friedrichs, Fritz 84, 373. Kritische Erscheinungen in binären Systemen.
Grube, G. 84, 190. Über das Verhalten alkalischer Ferricyankaliumlösungen.
Grünthal, Erich 84, 97. Zur Kenntnis der Legierung von Selen und Jod (m. E. Beckmann).
Hanemann, H. 83, 267. Die optische Orientierung einiger Metallschmelzen (m. K. Endell).
— 84, 1. Beitrag zur Kenntnis übereutektischer Eisenkohlenstofflegierungen.
Hauser, O. 84, 92. Zirkonhypophosphitein lichtempfindliches Zirkonsalz (m. H. Herzfeld).
Heinrich, Fritz 83, 322. Die Legierungen des Palladiums mit Nickel.
Herz, W. 82, 431. Löslichkeit der Quecksilberhaloide in Haloidsalzlösungen (m. W. Paul).
Herzfeld, H. 84, 92. Zirkonhypophosphitein lichtempfindliches Zirkonsalz (m. O. Hauser).
Hess, Ludwig 82, 103. Über Vanadinsäureester und einige andere organische Vanadinverbindungen (m. W. Prandtl).
Hevesy, Georg v. 82, 223. Die Löslichkeit des Bleisulfids u. Bleichromats (m. F. Paneth).
Hiege, Karl 83, 253. Legierungen des Mangans mit Kobalt.
Holt, Alfred 82, 278. Darstellung von Phosphonium- und Ammoniumjodid u. die Wirkung der Hitze auf diese Stoffe (m. J. E. Myers).
Hugel, E. 82, 242. Über die chemische Zusammensetzung des Dysanalyts v. Vogtsburg im Kaiserstuhl (m. W. Meigen).

Isbekow, W. A. 84, 24. Aluminiumbromid als Lösungsmittel in der Kryoskopie.
Jabs, A. 83, 39 u. 328. Beiträge zur Theorie der Aluminiumdarstellung (m. R. Lorenz, W. Eitel).
Jacob, Walther 82, 308. Die Einwirkung von Persulfat auf Jodat und die Bestimmung von Perjodat neben Persulfat (m. E. Müller).
Jannek, Josef 83, 51. Neue Bestimmung des Atomgewichtes des Selens (m. J. Meyer).
Kaufmann, S. W. 82, 71. Über die Natur der alkalischen Berylliumlösungen (m. B. Bleyer).
Kobljanski, A. 83, 8. Über die elektrische Leitfähigkeit einiger Platinverbindungen organischer Disulfide (m. L. Tschugaeff).
Kohn, Moritz 82, 240. Ein Fall katalytischer Wirkung des Jods (m. A. Ostersetzer).
Kolb, A. 83, 143. Über Antipyrin- und Ammoniakverbindungen einiger Nitrate der seltenen Erden.
Kurnakow, N. 83, 200. Verbindungen veränderlicher Zusammensetzung in den Thallium-Wismutlegierungen (m. S. Żemczużny, V. Tararin).
Kurtenacker, Albin 82, 204. Über komplexe Kupfernitrite.
Kuzirian, S. B. 84, 319. Einwirkung von schmelzendem Natriumparawolframat auf die Salze der Halogenwasserstoff- u. Halogensauerstoffsäuren.
Lankshear, F. R. 82, 97. Über das sogenannte Mangantrioxyd.
Lebedinski, W. 83, 1. Zur Kenntnis der Komplexverbindungen des Rhodiums (m. L. Tschugaeff).
Ley, H. 82, 329. Über die Abhängigkeit der Lichtabsorption einiger Metallsalze von der Art der Bindung. I. Merkurisalze (m. W. Fischer).
Linhart, G. A. 82, 1. Geschwindigkeit d. Reduktion v. Merkurichlorid durch phosphorige Säure.
Lorenz, Richard 83, 39 u. 328. Beiträge zur Theorie der Aluminiumdarstellung (m. A. Jabs, W. Eitel).
— 83, 228. Die binären Systeme Zinn-Zink, Zink-Cadmium, Zinn-Cadmium u. das ternäre System Zink-Zinn-Cadmium (m. D. Plumbridge).
— 83, 243. Das binäre System Aluminium-Zinn (m. D. Plumbridge).
Marc, R. 82, 17. Thermische Dissoziation des Magnesiumcarbonats (m. A. Šimek).
Mecklenburg, Werner 84, 121. Zur Isomerie der Zinnsäuren. III. Mittlg.
Meigen, W. 82, 242. Über die chemische Zusammensetzung des Dysanalyts von Vogtsburg im Kaiserstuhl (m. E. Hugel).
Meyer, Julius 83, 51. Neue Bestimmung des Atomgewichtes des Selens (m. J. Jannek).
Mieleitner, K. 82, 92. Über Berylliumsulfid (m. H. Steinmetz).
Minnig, H. D. 84, 227. Darstellung von Tellursäure und eine Reaktion auf gebundene tellurige Säure (m. Ph. E. Browning).
Mixter, W. G. 83, 97. Bildungswärme der Oxyde u. Sulfide von Eisen, Zink und Cadmium.
Moldenhauer, W. 82, 130. Über Calciumwasserstoff (m. C. Roll-Hansen).
Morey, George W. 83, 369. Die hydrothermale Silikatbildung (m. P. Niggli).
Müller, Erich 82, 308. Die Einwirkung von Persulfat auf Jodat und die Bestimmung von Perjodat neben Persulfat (m. W. Jacob).
Myers, J. E. 82, 278. Darstellung von Phosphonium- und Ammoniumjodid und die Wirkung der Hitze auf diese Stoffe (m. A. Holt).
Niggli, Paul 83, 369. Die hydrothermale Silikatbildung (m. G. W. Morey).
— 84, 31. Einige vorläufige hydrothermale Synthesen.
— 84, 229. Gleichgewichtserscheinungen zwischen Alkalicarbonaten u. Kieselsäure.
Ostersetzer, Alfons 82, 240. Ein Fall katalytischer Wirkung des Jods (m. M. Kohn).
Paneth, Fritz 82, 223. Die Löslichkeit des Bleisulfids und Bleichromats.
Paul, W. 82, 431. Löslichkeit der Quecksilberhaloide in Haloidsalzlösungen (m. W. Herz).

Pinsker, Jacob 84, 217. Über Molybdänsäurephosphite, -hypophosphite und -subphosphate (m. A. Rosenheim, W. Weinberg).
Plumbridge, D. 83, 228. Die binären Systeme Zink-Zinn, Zink-Cadmium, Zinn-Cadmium und das ternäre System: Zink-Zinn-Cadmium (m. R. Lorenz).
— 83, 243. Das binäre System: Aluminium-Zinn (m. R. Lorenz).
Prandtl, Wilhelm 82, 103. Über Vanadinsäureester und einige andere organische Vanadinverbindungen (m. L. Hess).
Prideaux, E. B. R. 83, 362. Die Titration von Borsäure.
Puschin, N. 82, 50. Elektrische Leitfähigkeit der Kupfer-Zinklegierungen (m. W. Rjaschky).
Ramberg, Ludwig 83, 33. Einige Notizen über Platoammoniakverbindungen.
Raschig, F. 84, 115. Über Stickstoffhexoxyd und Isostickstofftetroxyd.
Raydt, U. 83, 246. Molybdän-Kobaltlegierungen (m. G. Tammann).
— 83, 257. Struktur und Eigenschaften von unter Druck zusammengeschmolzenen Zink-Eisenlegierungen (m. G. Tammann).
Reihlen, H. 82, 426. Über die Einwirkung von Essigsäureandydrid auf Ferri- und Chromnitrat (m. R. F. Weinland).
Richardson, Burt P. 84, 277. Elektroanalytische Studien.
Rjaschky, W. 82, 50. Elektrische Leitfähigkeit der Kupfer-Zinklegierungen (m. N. Puschin).
Rohland, Paul 83, 138. Einwirkung von Hydroxylionen auf Silikate.
Roll-Hansen, C. 82, 130. Über Calciumwasserstoff (m. W. Moldenhauer).
Rosenheim, Arthur 84, 217. Über Molybdänsäurephosphite-hypophosphite und -subphosphate (m. W. Weinberg, I. Pinsker).
Rothaug, G. 84, 165. Über die Bestimmung des Chroms als Chromoxyd.
Ruff, Otto 82, 373. Arbeiten im Gebiet hoher Temperaturen I. Das Schmelzen u. Verdampfen unserer feuerbeständigsten Oxyde im elektr. Vakuumofen (m. H. Seiferheld, J. Suda).
Sarkar, Sarashilal 82, 164. Komplexe Kupfer-Alkali-Ferrocyanide.
Schumoff Deleano, Vera 84, 401. Schmelzversuche an Kalk und Magnesiasilikaten.
Schwarz, M. v. 82, 353. Untersuchung über die Oxydierbarkeit von Ferrosilicium.
Seiferheld, Hermann 82, 373. Arbeiten im Gebiet hoher Temperaturen I. Das Schmelzen u. Verdampfen unserer feuerbeständigsten Oxyde im elektr. Vakuumofen (m. O. Ruff, J. Suda).
Šimek, A. 82, 17. Thermische Dissoziation des Magnesiumcarbonats (m. R. Marc).
Smith, George Mc. Phail 82, 63. Über die Einwirkung verschiedener Metalle auf Ferricyankaliumlösungen.
Sommer, Fritz 83, 119. Studien über das Hydrazin und seine anorganischen Derivate I. Hydrazinnitrite und ihre Zersetzungsprodukte.
Spengel, Adolf 82, 193. Die Reaktionen des Aluminiumnitrids (m. Fr. Fichter).
Steinmetz, H. 82, 92. Über Berylliumsulfid (m. K. Mieleitner).
Stoffel, A. 84, 56. Über die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Eisen.
Strömholm, D. 84, 208. Ferrocyanide und Quecksilbercyanid.
Suda, Joseph 82, 373. Arbeiten im Gebiet hoher Temperaturen I. Das Schmelzen und Verdampfen unserer feuerbeständigsten Oxyde im elektr. Vakuumofen (m. O. Ruff, H. Seiferheld).
Tammann, G. 83, 246. Molybdän-Kobaltlegierungen (m U. Raydt).
— 83, 257. Struktur und Eigenschaften von unter Druck zusammengeschmolzenen Zink-Eisenlegierungen.
Tararin, V. 83, 200. Verbindungen veränderlicher Zusammensetzung in den Thallium-Wismutlegierungen (m. N. Kurnakow, S. Żemczużny).
Thiel, A. 83, 329. Beiträge zur Kenntnis der Überspannungserscheinungen (m. E. Breuning).
Tschugaeff, L. 82, 401. Über Verbindungen des Platonitrits mit organischen Dithioäthern (m. W. Chlopin).
— 82, 420. Über Komplexverbindungen organischer Sulfide mit vierwertigem Platin (m. J. Benewolensky).

Tschugaeff, L. 83, 1. Zur Kenntnis der Komplexverbindungen des Rhodiums (m. W. Lebedinski).
— 83, 8. Über die elektrische Leitfähigkeit einiger Platinverbindungen organischer Disulfide (m. A. Kobljanski).
Tursky, Franz 82, 315. Beitrag zur Kenntnis des binären Systemes: $CaSiO_3$—CaF_2.
Vogel, Rudolf 84, 323. Legierungen des Cers mit Silicium und Wismut.
Waltenberg, R. G. 82, 361. Schmelzpunkte refraktärer Elementen. I. Elemente vom Atomgewicht 48—59 (m. G. K. Burgess).
Weinberg, Walter 84, 217. Über Molybdänsäurephosphite-hypophosphite und -subphosphate (m. A. Rosenheim, I. Pinsker).
Weinland, R. F. 82, 426. Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Ferri- und Chromnitrat (m. H. Reihlen).
— 84, 340. Über Salze von Phosphato-, Sulfato- und Perchlorato-ferrisäuren (m. Fr. Ensgraber).
— 84, 368. Über Perchlorate des Aluminiums, Chroms und Magnesiums (m. Fr. Ensgraber).
Werner, Max 83, 275. Die Eigenschaftsänderungen bei den polymorphen Umwandlungen des Thalliums, Zinns, Zinks und Nickels.
Wolf, Johannes 83, 159. Zur Darstellung von Aluminiumnitrid aus den Elementen.
Żemczużny, S. 83, 200. Verbindungen veränderlicher Zusammensetzung in den Thallium-Wismutlegierungen (m. N. Kurnakow, V. Tararin).

Sachregister.

A.

Abkühlungslinien v. Kryolith-Aluminiumoxydschmelzen. R. Lorenz, A. Jabs, W. Eitel **83**, 39 u. 328.
Absorption d. Lichtes durch Lösgg. v. Quecksilbersalzen (Hg^{II}). Einfl. d. Konstitution. H. Ley, W. Fischer **82**, 329.
Acetylacetonate v. Beryllium u. Scandium. Molekulargew. in Kohlenstoff-*2*-sulfid, ebullioskop. W. Biltz **82**, 439.
Adsorption v. Eisen-*5*-carbonyl durch Eisen. A. Stoffel **84**, 66.
— fraktionierte v. Barium-Radiumgemischen an kolloidales Mangan-*2*-oxydhydrat. Anreicherung v. Ra. Desadsorption d. Kolloidverb. E. Ebler, W. Bender **84**, 77.
Aethyläther. Lösl. u. fl. Ammoniak u. Schwefel-*2*-oxyd. F. Friedrichs **84**, 373.
Aethylalkohol. Verh. gegen Chlorperoxyd. K. Bhaduri **84**, 113.
Altern v. Berylliumhydroxyd. Modifikationen. Verh. in alkalischen Lösgg. B. Bleyer, S. W. Kaufmann **82**, 71.
Albit. Smp., Smpp. seiner Gemische m. Anorthit. N. L. Bowen **82**, 283.
Allylsulfid. Verh. gegen Blei- u. Quecksilber. M. N. Banerjee **83**, 113.
Aluminium. Beitr. z. Theorie s. Darst. R. Lorenz, A. Jabs, W. Eitel **83**, 39 u. 328.
— Legg. m. Zinn, Schmelzdiagramm, Kleingef. R. Lorenz, D. Plumbridge **83**, 243.
Aluminium-*3*-bromid. Gefrierpunktserniedrig. molare. Lösungsmittel i. d. Kryoskopie. W. A. Isbekow **84**, 24.
***2*-Aluminium-*1*-Calcium-*2*-ortho-silikat (Anorthit).** Smpp. d. Gemische m. Bronzit. V. Schumoff-Deleano **84**, 401.
Aluminium-*3*-*per*-chlorat-*6*-Hydrat. Darst. Konstit. Leitvermg. R. F. Weinland, Fr. Ensgraber **84**, 370.
Aluminium-*3*-chlorid. Molekulargew. in Aluminium-*3*-bromid. Kryoskop. W. A. Isbekow **84**, 26.
Aluminium-*3*-jodid. Molekulargew. in Aluminium-*3*-bromid. Kryoskop. W. A. Isbekow **84**, 26.
Aluminium-*1*-Natrium-*4*-*per*-chlorat-*12*-Hydrat. Darst. Leitvermg. R. F. Weinland, Fr. Ensgraber **84**, 370.
Aluminium-*3*-Natrium-*6*-fluorid (Kryolith). Smpp., Kleingef. d. Salzlegg. m. Aluminiumoxyd u. Natriumfluorid. R. Lorenz, A. Jabs, W. Eitel **83**, 39 u. 328.
Aluminiumnitrid. Bildg. a. d. Elementen. J. Wolf **83**, 159.
— Reindarst. Analyse. Reaktionen. Fr. Fichter, A. Spengel **82**, 193.
Aluminiumoxyd. Gleichgew. het. im Syst. SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3—H_2O. P. Niggli **84**, 31.
— Smpp., Kleingef. d. Salzlegg. m. Kryolith. R. Lorenz, A. Jabs, W. Eitel **83**, 39 u. 328.
— Verh. im elektr. Vakuumofen. O. Ruff, H. Seiferheld **82**, 373.
***Per*-Ameisensäure.** Bildg. a. Ameisens. u. Wasserstoff-*per*-oxyd. Gleichgewichtskonst. Reaktionsgeschwindigk. J. D'Ans, W. Frey **84**, 160.
Ammoniak. Verbb. m. Nickelhalogeniden. Existenzgebiete. Isobaren, Isothermen, Dampfdrucklinien. Thermochemische Daten. W. Biltz, B. Fetkenheuer **83**, 163.

Ammoniak, flüssiges. Lösungsvermögen f. div. Stoffe. Krit. Erscheinungen d. Lösgg. F. Friedrichs **84**, 373.
Ammoniumazid. Lösl. i. fl. Ammoniak u. Schwefel-*2*-oxyd. F. Friedrichs **84**, 373.
Ammoniumbromid. Lösl. i. fl. Ammoniak u. Schwefel-*2*-oxyd. F. Friedrichs **84**, 373.
Ammoniumcarbonat. Lösl. i. fl. Ammoniak. F. Friedrichs **84**, 373.
Ammoniumchlorid. Lösl. i. fl. Ammoniak. F. Friedrichs **84**, 373.
Ammoniumhydroxyd. Einfl. a. d. Sauerstoffentwicklg. a. Chlorkalklsg. N. M. Bell **82**, 145.
Ammoniumjodid. Darst., Zerfall durch Hitze. A. Holt, J. E. Myers **82**, 278.
— Lösl. i. fl. Ammoniak u. Schwefel-*2*-oxyd. F. Friedrichs **84**, 373.
Ammoniumnitrat. Lösl. i. fl. Ammoniak. F. Friedrichs **84**, 373.
Ammoniumnitrit. Zerfall in Lsgg., Bildg. a. Hydrazinnitrit. F. Sommer **83**, 119.
Ammoniumrhodanid. Lösl. i. fl. Ammoniak u. Schwefel-*2*-oxyd. F. Friedrichs **84**, 373.
Ammoniumsulfat. Lösl. i. fl. Ammoniak u. Schwefel-*2*-oxyd. F. Friedrichs **84**, 373.
Analyse v. Aluminiumnitrid. Fr. Fichter, A. Spengel **82**, 195.
— Chrom. Best. gravimetrisch a. *2*-Chrom-*3*-oxyd. Fehler d. Methode. Teilweise Oxydation v. Cr^{III} zu Cr^{VI} b. Glühen. Kolorimetrische Best. v. Cr^{VI}. G. Rothaug **84**, 165.
— Chromsäure. Best. kolorimetrisch m. Diphenylcarbazid. G. Rothaug **84**, 184.
— d. Dysanalyts. v. Vogtsburg i. Kaiserstuhl. W. Meigen, E. Hugel **82**, 242.
— Eisen. Trenng. v. Zink. K. Bornemann **82**, 235.
— Helium. Best. i. Erdgasen. Apparat. E. Czakó **82**, 249.
— Nickel, Trenng. v. Zink. K. Bornemann **82**, 235.
— Salpetersäure, Nachw. neben salpetriger Säure. F. Sommer **83**, 119.
— Schwefel. Best. i. Pyrit u. anderen Sulfiden durch Rösten i. Sauerstoffstrom. Apparat. M. Dittrich **83**, 27.
— Selen. Best. kolorimetr. J. Jannek, J. Meyer **83**, 51.
— *Per*-Sulfat. Best. neben Jodat u. *Per*-Jodat. C. Müller, W. Jacob **82**, 308.
— Tellurige Säure. Nachw. i. geb. Form. Ph. E. Browning, H. D. Minnig **84**, 227.
— Zink. Best. a. Sulfid. Filtration d. kolloidalen Niederschlages. Abröstung direkte zu Zinkoxyd. Treng. v. Eisen u. Nickel. K. Bornemann **82**, 216.
Anorthit. Smp., Smpp. u. Erstarrungspp. seiner Gemische m. Albit. N. L. Bowen **82**, 283.
— Schmelzpunkte d. Gemische m. Bronzit. V. Schumoff-Deleano **84**, 401 s. auch Aluminium-Calciumsilikat.
Antimon. Opt. Orientierung in Metallschmelzen. K. Endell, H. Hanemann **83**, 267.
— Trenng. v. Wismut elektroanalyt. P. B. Richardson **84**, 299.
Antimon-*3*-bromid. Molekulargew. kryoskop. i. Aluminium-*3*-bromid. W. G. Isbekow **84**, 27.
Antipyrin. Verbb. m. Nitraten seltener Erden. Analyse. Smpp. A. Kolb **83**, 143.
Apparat z. Best. d. Geschwindigkeit d. Sauerstoffentwickelung aus Chlorkalklsgg. m. Katalysatoren. N. M. Bell **82**, 145.
— z. Best. d. Helium i. Gasen. E. Czakó **82**, 254.
— z. Best. homogener Schmelzgleichgeww. unter konst. Kohlen-*2*-oxyddruck, P. Niggli **84**, 229.
— z. Best. d. opt. Orientierung d. Metallschmelzen. K. Endell, H. Hanemann **83**, 267.
— z. Best. d. Smpp. hochschmelzender Stoffe. Mikropyrometer. Kalibrierung. G. K. Burgess, R. G. Waltenberg **82**, 361.
— z. Best. v. Schwefel i. Sulfiden durch Rösten i. Sauerstoffstrom. M. Dittrich **83**, 28.

— z. Best. d. therm. Dissoziation v. Magnesiumcarbonat. R. Marc, A. Šimek **82**, 17.
— z. Best. d. Überspannung v. Wasserstoff a. reinen Metallen. A. Thiel, E. Breuning **83**, 329.
— z. Darst. v. Phosphoniumjodid in reinem Zustand. A. Holt, J. E. Myers **82**, 278.
— Druckbombe z. Herst. v. Eisen-Zinklegg. U. Raydt, G. Tammann **83**, 257.
— z. Elektroanalyse m. Beobacht. d. Kathodenpotentials. P. B. Richardson **84**, 278.
— z. Elektrolyse v. Kolloidverbb. d. Radiums u. z. Desadsorption derss. E. Ebler, W. Bender **84**, 89.
— Hahn, gasdichter m. Quecksilberdichtung. W. Moldenhauer, C. Roll-Hansen **82**, 130.
— z. Oxydation v. Selen m. Stickstoff-*2*-oxyd u. z. Atomgewichtsbest. J. Jannek, J. Meyer **83**, 51.
— Thermoregulator. R. Marc, A. Šimek **82**, 17.
— Vakuumofen, elektr. O. Ruff, H. Seiferheld, J. Suda **82**, 373.
Arsen. Trenng. v. Kupfer. Elektroanalytisch. Redukt. von As^V. P. B. Richardson **84**, 279.
— Trenng. elektroanalyt. v. Wismut. P. B. Richardson **84**, 300.
Arsen-*3*-bromid. Molekulargew. kryoskop. i. Aluminium-*3*-bromid. W. A. Isbekow **84**, 26.
Arsenite. Heteropolyverb. m. Molybdänsäure, Guanidiniumsalz. A. Rosenheim, W. Weinberg, J. Pinsker **84**, 221.
Assoziation v. Salzen i. Aluminium-*2*-bromid als Lösungsmittel. W. A. Isbekow **84**, 28.
Atomgewicht v. Brom. Internat. Atomgewkommiss. 1914 **84**, 274.
— v. Cadmium. Internat. Atomgewkommiss. 1914 **84**, 274.
— v. Chlor. Internat. Atomgewkommiss. 1914 **84**, 273.
— v. Eisen. Internat. Atomgewkommiss. 1914 **84**, 274.
— v. Palladium. Internat. Atomgewkommiss. 1914 **84**, 275.
— v. Phosphor. Internat. Atomgewkommiss. 1914 **84**, 274.
— v. Radium. Internat. Atomgewkommiss. 1914 **84**, 275.
— v. Ruthenium. Internat. Atomgewkommiss. 1914 **84**, 275.
— v. Scandium. Internat. Atomgewkomm. 1914 **84**, 275.
— v. Selen. Neubest. d. Oxydation m. N_2O_4. J. Jannek, J. Meyer **83**, 51.
— v. Stickstoff. Internat. Atomgewkommiss. 1914 **84**, 273.
— v. Tellur. Internat. Atomgewkommiss. 1914 **84**, 274.
— v. Uran. Internat. Atomgewkomm. 1914 **84**, 274.
— v. Yttrium. Internat. Atomgewkommiss. 1914 **84**, 275.
Atomgewichtstabelle 1914. Internat. Atomgewkommiss. 1914 **84**, 276.
Ausflußgeschwindigkeit v. Thallium u. Zinn. M. Werner **83**, 275.

B.

Barium. Adsorption fraktionierte u. Barium-Radiumgemischen an kolloidales Mangan-*2*-oxydhydrat. Anreicherung v. Ra. E. Ebler, W. Bender **84**, 77.
Bariumbromid. Lösl. v. Quecksilberbromid i. s. Lösgg. W. Herz, W. Paul **82**, 431.
Bariumchlorid. Einfl. a. d. Sauerstoffentwicklg. a. Chlorkalklsg. N. M. Bell **82**, 145.
— Lösl. v. Quecksilberchlorid i. s. Lösgg. W. Herz, W. Paul **82**, 431.
Bariumhydroxyd. Einfl. a. d. Sauerstoffentwicklg. a. Chlorkalklsg. N. M. Bell **82**, 145.
Bariumjodid. Lösl. v. Quecksilberjodid i. s. Lösgg. W. Herz, W. Paul **82**, 431.
Barium-Kupfer i. Doppels. s. Kupfer-Barium.
Bariummalonat. Darst. in Form v. Gallerten u. Kleingefüge derselben. F. Flade **82**, 173.
Bariumnitrat. Lösl. i. fl. Ammoniak. F. Friedrichs **84**, 373.

Beryllium-2-acetyalcetonat. Molekulargewbest. ebulliosk. in Kohlen-2-sulfid. W. Biltz 82, 439.
Berylliumbromid. Darst. durch Einw. v. Brom a. Berylliumsulfid. K. Mieleitner, H. Steinmetz 82, 92.
Berylliumhydroxyd. Modifikationen, Verh. i. alkalischen Lösgg. Altern. Säurespaltung. Massenwirkungskonstante. B. Bleyer, S. W. Kaufmann 82, 71.
Beryllium-2-Kalium-4-fluorid. Darst. W. Biltz 82, 440.
Berylliumoxyd. Verh. i. elektr. Vakuumofen. O. Ruff, H. Seiferheld 82, 373.
Berylliumsulfid. Darst. Eigenschaften. K. Mieleitner, H. Steinmetz 82, 92.
— Darst. a. Beryllium u. Schwefel. Phosphoreszenz. W. Biltz 82, 438.
Bibliographie d. Silikatbildg. a. hydrothermalem Wege. P. Niggli, G. W. Morey 83, 369.
Bildungswärme v. 6-Ammin-Kobalt-3-chlorid (Co^{III}) berechnet a. d. Dampfdrucklinie. W. Biltz 83, 182.
— v. Calciumwasserstoff. W. Moldenhauer, C. Roll-Hansen 82, 138.
Blei. Treng. v. Wismut elektroanalyt. P. B. Richardson 84, 303.
Bleiamalgam. Verh. gegen Allylsulfide. M. N. Banerjee 83, 113.
Bleichromat. Löslichkeit. G. v. Hevesy, F. Paneth 82, 223.
Bleijodid. Lösl. i. fl. Ammoniak u. Schwefel-2-oxyd. F. Friedrichs 84, 373.
Bleinitrat. Lösl. i. fl. Ammoniak. F. Friedrichs 84, 373.
Bleisulfid. Löslichkeit. G. v. Hevesy, F. Paneth 82, 223.
Borsäure. Best. maßanalytisch durch Alkalimetrie m. Tropäolin O. E. B. R. Prideaux 83, 362.
Brechungsindex v. Albit-Anorthitgemischen (Plagioklasfeldspaten). N. L. Bowen 82, 283.
Brom. Atomgewicht. Internat. Atomgewkommiss. 1914 84, 274.
Bromide. Verh. g. Natrium-*para*-wolframat. S. B. Kuzirian 84, 319.
Bronzit. Schmelzpunkte d. Gemische m. Anorthit. V. Schumoff-Deleano 84, 401.
***Per*-Buttersäure.** Bildg. a. Butters. u. Wasserstoff-*per*-oxyd. Reaktionsgeschwindk. Gleichgewkonst. J. D'Ans, W. Frey 84, 160.

C.

Cadmium. Atomgew. Internat. Atomgewkommiss. 1914 84, 274.
— Legg. m. Zinn u. Zink. Erstarrungslin., Kleingef. R. Lorenz, D. Plumbridge 83, 228.
— Treng. v. Wismut elektroanalyt. u. Best. P. B. Richardson 84, 301.
Cadmium-2-bromid. Molekulargew. kryosk. i. Aluminium-3-bromid. W. A. Isbekow 84, 27.
Cadmiumchlorid. Verh. g. fl. Ammoniak u. Schwefel-2-oxyd. F. Friedrichs 84, 373.
Cadmiumoxyd. Bildungswärme, Flüchtigkeit. W. G. Mixter 83, 97.
Cadmiumsulfid. Bildungswärme. W. G. Mixter 83, 97.
Calciumbromid. Lösl. v. Quecksilberbromid i. s. Lösgg. W. Herz, W. Paul 82, 431.
Calciumcarbonat. Umsetzung m. Natriumhydroxyd; Theorie d. het. Gleichgeww. $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons 2\,NaOH + CaCO_3$. P. P. Fedotieff 82, 341.
Calciumchlorid. Lösl. i. fl. Ammoniak. F. Friedrichs 84, 373.
— Lösl. v. Quecksilberchlorid i. s. Lösgg. W. Herz, W. Paul 82, 431.
Calcium-*hypo*-chlorit. Geschw. d. Zerfalls unter Einfl. v. Kobaltnitrat u. anderen Katalysatoren. N. M. Bell 82, 145.
Calciumfluorid. Einfl. a. d. Smp. u. d. Kristallisation v. $CaSiO_3$. F. Tursky 82, 315.
Calciumhydrid. Anw. z. autogen. Red. v. Sulfaten b. Darst. radioaktiver Stoffe. E. Ebler, W. Bender 83, 149.
— s. auch Calcium-Wasserstoff.
Calciumhydroxyd. Umsetzung m. Natriumcarbonat; Theorie d. het. Gleichgew. $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \leqq CaCO_3 + 2\,NaOH$. P. P. Fedotieff 82, 341.
Calciumjodid. Lösl. v. Quecksilberjodid i. s. Lösgg. W. Herz, W. Paul 82, 431.

Calcium-*2*-Natrium-*2*-carbonat-*2*-Hydrat. Existenzgebiet in Na_2CO_3—NaOH. Lsgg.; het. Gleichgew. P. P. Fedotieff **82**, 341.
Calciumoxyd. Verh. i. elektr. Vakuumofen. O. Ruff, H. Seiferheld **82**, 373.
Calcium-*meta*-silicat. Smpp., Uwp. u. Kristalloptik s. Gemische m. CaF_2. F. Tursky **82**, 315.
Calcium-*1*-*meta*-silicat-(*α*-Wollastonit). Smpp. d. Gemische m. Mg_2SiO_4. V. Schumoff Deleano **84**, 401.
***2*-Calcium-*1*-*ortho*-silicat (Kalkolivin).** Smpp. d. Gemische m. Mg_2SiO_4 u. $MgSiO_3$. V. Schumoff Deleano **84**, 401.
Calcium-*1*-Wasserstoff. Bildungswärme. Dissoziationsdruck. W. Moldenhauer, C. Roll-Hansen **82**, 137.
Calcium-*2*-Wasserstoff. Bildungswärme, Dissoziationsdruck. W. Moldenhauer, C. Roll-Hansen **82**, 138.
Carbide v. Eisen; Bildg. a. übereutektischen Eisen-Kohlelegg. H. Hanemann **84**, 1.
Carbonate d. Alkalien, Theorie d. Kaustizierung. P. P. Fedotieff **82**, 341.
Cementit. Bildg. a. übereutektischen Eisen-Kohlelegg., Gleichgew. het. m. Schmelzen. H. Hanemann **84**, 1.
Cer. Legg. m. Silicium u. Wismut; Schmelzdiagramme, Kleingef. R. Vogel **84**, 323.
Cer-*3*-nitrat-*3*-Antipyrin. Darst. Smp. A. Kolb **83**, 145.
Cer-*2*-oxyd. Verh. i. Kohlerohrofen. O. Ruff, J. Suda **82**, 373.
Cer-*1*-Silicium. Gleichgew. het. m. Ce-Si-Schmelzen. R. Vogel **84**, 323.
Cer-*1*-Wismut. Gleichgew. het. m. Schmelzen. R. Vogel **84**, 323.
Cer-*2*-Wismut. Gleichgew. het. m. Cer-Wismutschmelzen. R. Vogel **84**, 323.
***3*-Cer-*1*-Wismut.** Gleichgew. het. m. Cer-Wismutschmelzen. R. Vogel **84**, 323.
***4*-Cer-*3*-Wismut.** Smp., Gleichgew. het. m. Cer-Wismutschmelzen. R. Vogel **84**, 323.
Chlor. Atomgew. Internat. Atomgewkommiss. 1914 **84**, 273.
— Einw. a. Tellur. Ph. E. Browning, H. D. Minnig **84**, 227.
***Per*-Chlorate** d. Aluminiums, Chroms u. Magnesiums. R. F. Weinland, Fr. Ensgraber **84**, 368.
***Per*-Chlorato-ferrisäure.** Darst. ihrer Salze. R. F. Weinland, Fr. Ensgraber **84**, 353; s. Eisen-*per*-chlorate.
Chloride. Einw. a. Natrium-*para*-wolframat. S. B. Kuzirian **84**, 319.
***Hypo*-Chlorit.** Zerfallsgeschw. m. Katalysatoren. N. M. Bell **82**, 145.
Chlorkalk s. Calcium-*hypo*-chlorit.
Chlor-*per*-oxyd. Einw. a. Äthylalkohol. K. Bhaduri **84**, 113.
***Per*-Chlorsäure.** Verbb. m. *2*-Eisen-*3*-oxyd. Komplexsäure u. ihre Salze. R. F. Weinland, Fr. Ensgraber **84**, 366.
Chlorwasserstoffsäure. Einfl. a. d. Sauerstoffentwicklg. a. Chlorkalklösg. N. M. Bell **82**, 145.
— als „Schutzelektrolyt" f. d. Peptisierbarkeit kolloidaler Zinnsäuren. W. Mecklenburg **84**, 121.
Chrom. Best. quant. a. *2*-Chrom-*3*-oxyd, durch Fällung m. Ammoniak, Ammoniumsulfid od. Kaliumjodat-jodid. Fehler d. Methode. Oxydation v. Cr^{III} z. Cr^{VI} b. Glühen. Kolorimetrische Best. G. Rothaug **84**, 165.
— Smp. G. K. Burgess, R. G. Waltenberg **82**, 361.
Chromacetate (Cr^{III}). Einw. v. Essigsäureanhydrid a. Chrom-*3*-nitrat. Nichtexistenz d. binären Chrom-*3*-acetats. R. F. Weinland, H. Reihlen **82**, 426.
Chrom-*3*-*per*-chlorat-*6*-Hydrat- u. *9*-Hydrat. Darst. Konstit. Leitvermg. R. F. Weinland, Fr. Ensgraber **84**, 371.
Chrom-*3*-nitrat. Verh. g. Essigsäureanhydrid. R. F. Weinland, H. Reihlen **82**, 426.
***2*-Chrom-*3*-oxyd.** Übergang b. Glühen i. *5*-Chrom-*12*-oxyd ($Cr^{III\ VI}$). Kolorimetr. Best. v. Cr^{VI} m. Diphenylcarbazid. G. Rothaug **84**, 184.
— Verh. i. Kohlerohrofen. O. Ruff, J. Suda **82**, 373.
***5*-Chrom-*12*-oxyd** ($Cr^{III\ VI}$). Bildg. b. Glühen v. *2*-Chrom-*3*-oxyd (Cr^{III}). G. Rothaug **84**, 184.
Chromsäure (Cr^{VI}). Best. kolorimetr. m. Diphenylcarbazid. G. Rothaug **84**, 184.

Colorimetrie. Chromsäure Best. m. Diphenylcarbazid. G. Rothaug **84**, 184.
— v. Selen. J. Jannek, J. Meyer **83**, 51.
Cyanat. Bildg. durch Einw.- v. Eisen-*6*-cyanidionen (Fe^{III}) auf Cyanionen. G. Grube **84**, 205.

D.

Dampfdruck d. Dissoziation v. Calcium-*2*-Wasserstoff und Calcium-*1*-Wasserstoff. W. Moldenhauer, C. Roll-Hansen **82**, 130.
— d. Kohlen-*2*-oxydes aus $MgCO_3$. R. Marc, A. Šimek **82**, 17.
— v. seleniger Säure u. Selen. J. Jannek, J. Meyer **83**, 51.
Dampfdrucklinie d. *6*-Ammin-Kobaltsalze (Co^{III}). Berechnung d. Bildungswärme u. d. Wärmetheorem. W. Biltz **83**, 182.
— d. Nickelhalogenidammine (Ni^{II}). W. Biltz, B. Fetkenheuer **83**, 163.
Desadsorption, fraktionierte d. a. Radium-Barium angereicherten kolloidalen Mangan-*2*-oxyds durch Lösen oder Elektrolyse. E. Ebler, W. Bender **84**, 77.
Diäthyläthylendisulfid. Einw. a. Platin-*2*-*Hydro*-*6*-chlorid (Pt^{IV}). L. Tschugaeff, J. Benewolensky **82**, 424.
Diäthyl-*1,2*-dithioglykoläther. Verbb. m. Platinnitrit (Pt^{II}). L. Tschugaeff, W. Chlopin **82**, 402.
Diäthyl-*1.3.*-dithioglykoläther. Verb. m. Platinnitrit (Pt^{II}). L. Tschugaeff, W. Chlopin **82**, 413.
Diäthyldithiotrioxymethylenglykoläther. Darst. Analyse. Sdp. D. Verb. m. Platin-*2*-chlorid. L. Tschugaeff, A. Kobljanski **83**, 18.
Diäthyl-*2*-oxy-dithioglykoläther. Verb. m. Platinnitrit (Pt^{II}). Darst. Löslichk. L. Tschugaeff, W. Chlopin **82**, 414.
Dichte v. Vanadinsäureestern. W. Prandtl, L. Hess **82**, 106.
Dimethyl-1.2-dithioglykoläther. Verbb. m. Platinnitrit (Pt^{II}). L. Tschugaeff, W. Chlopin **82**, 408.
Dimethylglyoxim. Einw. a. Rhodiumsalze. Bildg. v. Komplexsalzen. L. Tschugaeff, W. Lebedinski **83**, 1.
Dimethylsulfid. Einw. a. Platin-*2*-*Hydro*-*6*-chlorid (Pt^{IV}). L. Tschugaeff, J. Benewolensky **82**, 420.
Di-*n*-butyl-*1.2*-dithioglykoläther. Verbb. m. Platinnitrit (Pt^{II}). Darst. Löslichk. L. Tschugaeff, W. Chlopin **82**, 411.
Dipropyl-*1.2*-dithioglykoläther. Verbb. m. Platinnitrat (Pt^{II}). L. Tschugaeff, W. Chlopin **82**, 410.
Dissoziation, elektrolytische v. Salzen in Ammonium-*3*-bromid als Lösungsmittel. W. A. Isbekow **84**, 28.
Dissoziation, therm. v. Magnesiumcarbonat. R. Marc, A. Šimek **82**, 17.
Dissoziationsdruck v. Calciumwasserstoff. W. Moldenhauer, C. Roll-Hansen **82**, 130.
Dissoziationskonstante d. Quecksilberhalogenide (Hg^{II}). H. Ley, W. Fischer **82**, 331.
Dissoziationswärme d. Nickelhalogenidammine (Ni^{II}). Ber. n. d. Wärmetheorem v. Nernst. W. Biltz, B. Fetkenheuer **83**, 174.
Dithioäther, organische. Verbb. m. Platin-*2*-chlorid. Molek. Leitvermögen i. Methylalkohol. Abhängigk. d. Stabilität v. d. Konstitution der Dithioäther. L. Tschugaeff, A. Kobljanski **83**, 8.
— Verbb. m. Platinnitrit (Pt^{II}). L. Tschugaeff, W. Chlopin **82**, 401.
Dysanalyt v. Vogtsburg i. Kaiserstuhl. Analyse. Dichte. Härte. W. Meigen, E. Hugel **82**, 242.

E.

Eisen. Atomgewicht. Internat. Atomgewkommiss. 1914 **84**, 274.
— Bildungswärme s. Oxyde u. Sulfide. W. G. Mixter **83**, 97.
— Einw. a. Eisen-*3*-Kalium-*6*-cyanid i. Lösg. G. Mc Phail Smith **82**, 63.

Eisen. Legg. m. Kohlenstoff v. übereutektischer Zusammensetzung. Schmelzdiagramm, Kleingef. H. Hanemann **84**, 1.
— Leg. m. Zink; Kleingef., Magnetismus, Schmelzdiagramm. U. Raydt, G. Tammann **83**, 257.
— Opt. Orientierung seiner Gefügebestandteile. K. Endell, H. Hanemann **83**, 267.
— Reakt. m. Kohlen-*1*-oxyd. Bildg. von Eisen-*5*-carbonyl. Reaktionsgeschwindigkeit. Gleichgew. d. Reaktion. A. Stoffel **84**, 56.
— Smp.; Analysen verschiedener Sorten. G. K. Burgess, R. G. Waltenberg **82**, 361.
— Thermokraft g. Zink. M. Werner **83**, 275.
— Trenng. v. Zink. K. Bornemann **82**, 235.
— Überspannung v. Wasserstoff. A. Thiel, E. Breuning **83**, 349.
Eisenacetate (Fe^{III}). Einw. v. Essigsäureanhydrid a. Eisen-*3*-nitrat. Nichtexistenz d. binären Eisen-*3*-acetates. R. F. Weinland, H. Reichlen **82**, 426.
Eisen-*4*-Äthylammonium-*6*-cyanid-*3*-Quecksilbercyanid ($Fe^{II}Hg^{II}$). D. Strömholm **84**, 214.
Eisen-*4*-Ammonium-*6*-cyanid-*3*-Quecksilbercyanid-*2*-Hydrat ($Fe^{II}Hg^{II}$). D. Strömholm **84**, 211.
Eisen-Ammoniumphosphat (Fe^{III}). $2\,FePO_4.NH_3.4\,H_2O$. R. F. Weinland, Fr. Ensgraber **84**, 360.
— $3[Fe(PO_4)]H_3.[Fe(PO_4)_3]H_6.1.5\,NH_3.SOH_2O$. R. F. Weinland, Fr. Ensgraber **84**, 359.
Eisen-*1*-Ammonium-*2*-*Hydro*-*2*-phosphat (Fe^{III}). R. F. Weinland, Fr. Ensgraber **84**, 355.
***3*-Eisen-*1*-Ammonium-*8*-*Hydro*-*6*-phosphat-*7*-Hydrat** (Fe^{III}). R. F. Weinland, Fr. Ensgraber **84**, 356.
Eisen-*1*-Ammonium-*2*-sulfat (Fe^{III}). R. F. Weinland, Fr. Ensgraber **84**, 363.
***3*-Eisen-*1*-carbid.** Cementit, Bildg. a. übereutektischen Eisen-Kohlenstofflegg. Gleichgew. het. m. Schmelzen. H. Hanemann **84**, 1.
***4*-Eisen-*1*-carbid.** Existenz?, Bildg. a. kohlereichen Eisenlegg. H. Hanemann **84**, 1.
Eisencarbide. Bildg. a. übereutektischen Eisen-Kohlelegg. H. Hanemann **84**, 1.
Eisen-*5*-carbonyl. Gleichgew. d. Reakt. zw. Kohlen-*1*-oxyd u. Eisen. A. Stoffel **84**, 56.
Ei·en-*3*-*per*-chlorat-*6*-Hydrat (Fe^{III}). Darst. Konstitut. R. F. Weinland, Fr. Ensgraber **84**, 367.
Eisen-*3*-chlorid. Einfl. a. d. Sauerstoffentwicklg. a. Chlorkalklsg. N. M. Bell **82**, 145.
Eisen-*4*-Diäthylammonium-*6*-cyanid-*2*-Quecksilbercyanid-*2*-Hydrat (Fe^{II}, Hg^{II}). D. Strömholm **84**, 214.
Eisen-*4*-Dimethylammonium-*6*-cyanid-*3*-Quecksilbercyanid (Fe^{II}, Hg^{II}). D. Strömholm **84**, 213.
Eisen-*3*-Kalium-*6*-cyanid (Fe^{III}). Verh. i. alkalischer Lösg. Reduktion z. Eisen-*4*-Kalium-*6*-cyanid (Fe^{II}). Reaktionsgeschwindigkeit. Autokatalyse. Komplexität. G. Grube **84**, 190.
— Verh. i. Lösg. g. Eisen, Nickel, Zink, Silber, Quecksilber, Gold. G. McPhail-Smith **82**, 63.
Eisen-*4*-Kalium-*6*-cyanid (Fe^{II}). Bildg. a. alkalischen Lösgg. v. Eisen-*3*-Kalium-*6*-cyanid. Reaktionsgeschwindigkeit. Autokatalyse. Komplexität. G. Grube **84**, 190.
— Einw. a. Fehlingsche Lösg. Bildg. v. Kupfer-Alkaliferrocyaniden. K. Bhaduri, S. Sarkar **82**, 164.
— Lösl. i. fl. Ammoniak. F. Friedrichs **84**, 373.
Eisen-*4*-Kalium-*6*-cyanid-*3*-Quecksilbercyanid-*4*-Hydrat (Fe^{II}, Hg^{II}). D. Strömholm **84**, 209.
Eisen-*1*-Kalium-*2*-sulfat-*1*-Hydrat (Fe^{III}). Darst. Leitvermg. R. F. Weinland, Fr. Ensgraber **84**, 364.
Eisen-*2*-Kupfer-*2*-Ammonium-*6*-cyanid-*3*-Ammoniak (Fe^{II}, Cu^{I}). K. Bhaduri, S. Sarkar **82**, 164.

2-Eisen-5-Kupfer-3-Ammonium-12-cyanid-8-Ammoniak (Fe^{II}, Cu^{I}). K. Bhaduri, S. Sarkar 82, 164.
Eisen-2-Kupfer-6-cyanid-3-Ammoniak (Fe^{II}, Cu^{II}). K. Bhaduri, S. Sarkar 82, 164.
2-Eisen-4-Kupfer-1-Kalium-3-Ammonium-12-cyanid-5-Ammoniak (Fe^{II}, Cu^{I}). K. Bhaduri, S. Sarkar 82, 164.
3-Eisen-5-Kupfer-4-Kalium-18-cyanid (Fe^{II}, Cu^{I}, Cu^{II}). K. Bhaduri, S. Sarkar 82, 164.
Eisen-2-Kupfer-2-Kalium-6-cyanid-2-Hydrat (Fe^{II}, Cu^{I}). Bildg. Kristallform. K. Bhaduri, S. Sarkar 82, 164.
2-Eisen-2-Kupfer-4-Kalium-12-cyanid-8-Kupferoxyd-16-Hydrat (Fe^{II},Cu^{II}). K. Bhaduri, S. Sarkar 82, 164.
3-Eisen-4-Kupfer-2-Kalium-3-nitroso-15-cyanid-13-Hydrat (Fe^{II}, Cu^{II}). K. Bhaduri, S. Sarkar 82, 164.
Eisen-2-Kupfer-2-Lithium-6-cyanid-4-Hydrat (Fe^{II},Cu^{I}). K.Bhaduri,S.Sarkar 82, 164.
Eisen-4-Methylammonium-6-cyanid-2-Quecksilbercyanid-4-Hydrat (Fe^{II}, Hg^{II}). D. Strömholm 84, 214.
Eisen-1-Natrium-4-*per*-chlorat-6-Hydrat (Fe^{III}). Darst. Leitvermg. R. F. Weinland, Fr. Ensgraber 84, 367.
Eisen-2-Natrium-1-nitroso-5-cyanid. Zersetzung durch verschiedene Reagenzien. K. Bhaduri 84, 95.
Eisen-1-Natrium-2-*Hydro*-2-phosphat-1- u. 3-Hydrat (Fe^{III}). R. F. Weinland, Fr. Ensgraber 84, 354.
Eisen-1-Natrium-5-*Hydro*-3-phosphat-1-Hydrat (Fe^{III}). R. F. Weinland, Fr. Ensgraber 84, 358.
Eisen-3-Natrium-3-sulfat-3-Hydrat (Fe^{III}). R. F. Weinland, Fr. Ensgraber 84, 365.
Eisen-3-nitrat. Verh. g. Essigsäureanhydrid. R. F. Weinland, H. Reihlen 82, 426.
Eisen-1-oxyd. Bildungswärme. W. G. Mixter 83, 97.
2-Eisen-3-oxyd. Bildungswärme. W. G. Mixter 83, 97.
— Gleichgew. het. i. Syst. SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3—H_2O. P. Niggli 84, 31.
3-Eisen-4-oxyd. Bildungswärme. W. G. Mixter 83, 97.
Eisen-1-phospat-2.5-Hydrat. Darst. Konstitut. R. F. Weinland, Fr. Ensgraber 84, 361.
Eisen-phosphorsäuren (Fe^{III}). Darst. Salze. Konstitut. R. F. Weinland, Fr. Ensgraber 84, 340.
Eisen-1-Pyridinium-2-*Hydro*-2-phosphat-2.5-Hydrat (Fe^{III}). R. F. Weinland, Fr. Eusgraber 84, 358.
Eisen-1-Pyridinium-2-sulfat-2-Hydrat (Fe^{III}). R. F. Weinland, Fr. Ensgraber 84, 365.
Eisen-4-Rubidium-6-cyanid-3-Quecksilbercyanid-4-Hydrat (Fe^{II}, Hg^{II}). D. Strömholm 84, 210.
Eisen-Silicium. Oxydierbarkeit u. Oxydationsgeschwindigkeit d. tech. Ferrosilicium b. Glühen a. Luft u. i. Sauerstoff. M. v. Schwarz 82, 353.
Eisensulfat (Fe^{II}). Einfl. a. d. Sauerstoffentwicklg. a. Chlorkalklösg. N. M. Bell 82, 145.
Eisen-1-*Hydro*-2-sulfat-4-Hydrat. R. F. Weinland, Fr. Ensgraber 84, 366.
Eisen-1-sulfid. Bildungswärme. W. G. Mixter 83, 97.
Eisen-2-sulfid. Bildungswärme. W. G. Mixter 83, 97.
Eisen-4-Tetramethylammonium-6-cyanid-3-Quecksilbercyanid ($Fe^{II}Hg^{II}$). D. Strömholm 84, 211.
Eisen-4-Trimethylsulfin-6-cyanid-3-Quecksilbercyanid ($Fe^{II}Hg^{II}$). D. Strömholm 84, 212.
Elastizitätsgrenze v. Zink. A. Werner 83, 275.
Elektroanalyse. Apparat z. Schnellelektrolyse m. Beobachtung d. Kathodenpotentials. P. B. Richardson 84, 278.
— Best. d. Abscheidungsspannung durch Messung d. Kathodenpotentials. P. B. Richardson 84, 311.
— Kupfer. Trenng. v. Arsen. P. B. Richardson 84, 279.

Elektroanalyse. Wismut Abscheid. u. Trenng. v. Arsen, Antimon, Cadmium, Blei. P. B. Richardson **84**, 286.
Elektrolyse. Anw. z. Desadsorption v. kolloid. Mangan-*2*-oxyd an adsorbierten Radium. E. Ebler, W. Bender **84**, 89.
— v. Silbernitritlösg. N. Dhar, D. N. Bhattacharyya **82**, 141.
— Überspannung v. Wasserstoff a. reinen Metallen. Methode, Apparat. A. Thiel, E. Breuning **83**, 329.
Elektrolyte, amphotere. Berylliumhydroxyd. Verh. i. alkalischen Lösgg. Modifikationen. B. Bleyer, S. W. Kaufmann **82**, 71.
Elektromotorische Kraft s. Potential.
Enstatit s. Magnesium-*meta*-silicat.
Entmischung s. Mischbarkeit, begrenzte.
Erbium-*3*-nitrat-*4*-Antipyrin. Darst. Smp. A. Kolb **83**, 145.
Erden, seltene. Verbb. ihrer Nitrate m. Antipyrin. Darst. Smpp. A. Kolb **83**, 143.
Erstarrungslinie d. Albit-Anorthit-(Plagioklas)schmelzen. N. L. Bowen **82**, 283.
— d. Aluminium-Zinnlegg. R. Lorenz, D. Plumbridge **83**, 243.
— v. binären Systemen, Lage z. krit. Linie. F. Friedrichs **84**, 373.
— d. Cadmium-Zink-Zinnlegg. R. Lorenz, D. Plumbridge **83**, 228.
— d. Cer-Wismut- u. Cer-Siliciumlegg. R. Vogel **84**, 323.
— v. Eisen-Kohlelegg. übereutektischer Zusammensetzung. H. Hanemann **84**, 1.
— d. Eisen-Zinklegg. U. Raydt, G. Tammann **83**, 257.
— d. Kobalt-Manganlegg. K. Hiege **83**, 253.
— d. Kobalt-Molybdänlegg. U. Raydt, G. Tammann **83**, 246.
— d. Kryolith-Aluminiumoxyd- u. Kryolith-Natriumfluoridsalzlegg. R. Lorenz, A. Jabs, W. Eitel **83**, 39 u. 328.
— d. Mangan-Silberlegg. G. Arrivant **83**, 193.
— v. Mischkristallschmelzen. N. L. Bowen **82**, 283.
— d. Nickel-Palladiumlegg. F. Heinrich **83**, 322.
— v. Thallium-Wismutlegg. N. Kurnakow, S. Żemczużny, V. Tararin **83**, 200.
Essigsäure. Einfl. a. d. Sauerstoffentwicklg. a. Chlorkalklösg. N. M. Bell **82**, 145.
***Per*-Essigsäure.** Bildg. a. Essigs. u. Wasserstoff-*per*-oxyd. Reaktionsgeschwindk. Gleichgewkonst. Haltbarkeit. J. D'Ans. W. Frey **84**, 148.
Essigsäureanhydrid. Einw. a. Eisen-*3*-nitrat. u. Chrom-*3* nitrat. Nichtexistenz d. binären Eisen-*3*-acetats u. Chrom-*3*-acetats. R. F. Weinland, H. Reihlen **82**, 426.
Ester d. Vanadinsäure. Darst. Eigensch. D. Sdpp. Leitvermg. d. alkoholischen Lösgg. W. Prandtl, L. Hess **82**, 106.

F.

Feldspate d. Plagioklasreihe, Schmelzpunktslinie. N. L. Bowen **82**, 283.
Ferricyankalium s. Eisen-*3*-Kalium-*6*-cyanid.
Ferrosilicium s. Eisen-Silicium.
Fließdruck v. Thallium-Wismutlegg. N. Kurnakow, S. Żemczużny, V. Tararin **83**, 200.
— s. auch Ausflußgeschwindigkeit.
Fluoride. Verh. g. Natrium-*para*-wolframat. S. B. Kuzirian **84**, 319.
— Verh. b. Schmelzen m. Silikaten u. Einfluß auf deren Kristallisation. F. Tursky **82**, 315.
Fluorwasserstoffsäure. Katalysator b. d. Bildg. organ. *Per*-Säuren. J. D'Ans, W. Frey **84**, 145.
Flußspat. Einfl. a. Smp. u. Kristallisation v. $CaSiO_3$. F. Tursky **82**, 315.
Forsterit s. *2*-Magnesium-*1-ortho*-silicat.

G.

Gallerte v. Bariummalonat. F. Flade **82**, 173.
Gase. Erdgase. Geh. a. Helium. Apparat z. Best. E. Czakó **82**, 249.

Gase. Erdgase. Radioaktivität, Zusammenhang mit Heliumgehalt. E. Czakó **82**, 265.
Gaylussit s. Calcium-Natriumcarbonat.
Gefrierpunktserniedrigung, molare v. Aluminium-*3*-bromid. Lösungsmittel i. d. Kryoskopie. W. A. Isbekow **84**, 24.
Gleichgewicht, heterogenes d. Albit-Anorthitgemische (Plagioklasfeldspate) m. ihren Schmelzen. N. L. Bowen **82**, 283.
— — d. Aluminium-Zinnlegg. Schmelzdiagramm. R. Lorenz, D. Plumbridge **83**, 243.
— — Bildg. organ. *Per*-Säuren a. Wasserstoff-*per*-oxyd u. organ. Säuren. Gleichgewichtskonstante. Einfl. v. Katalysatoren. J. D'Ans, W. Frey **84**, 145.
— — v. binären Systemen; krit. Erscheinungen. F. Friedrichs **84**, 373.
— — d. Cadmium-Zink-Zinnlegg. Erstarrungslinien. R. Lorenz, D. Plumbridge **83**, 228.
— — d. Cer-Silicium u. Cer-Wismutlegg. Schmelzdiagramme, Kleingef. R. Vogel **84**, 323.
— — d. Eisen-Kohlenstofflegierungen, übereutektischen. Schmelzpunktslinie, Kleingefüge. H. Hanemann **84**, 1.
— — d. Eisen-Zinklegg. Schmelzdiagramm. U. Raydt, G. Tammann **83**, 257.
— — d. Kobalt-Manganlegg. Erstarrungslinie. K. Hiege **83**, 253.
— — d. Kobalt-Molybdänlegg. Schmelzdiagramm. U. Raydt, G. Tammann **83**, 246.
— — d. Kryolith-Aluminiumoxyd- u. Kryolith-Natriumfluoridsalzlegg.; Smpp. R. Lorenz, A. Jabs, W. Eitel **83**, 39 u. 328.
— — d. Kupfer-Zinklegg. N. Puschin, W. Rjaschky **82**, 50.
— — d. Mangan-Silberlegg., Erstarrungslinie. G. Arrivaut **83**, 193.
— — d. Nickel-Palladiumlegg., Schmelzdiagr. F. Heinrich **83**, 322.
— — d. Reakt. zw. Eisen- u. Kohlen-*1*-oxyd. Reaktionsgeschwindigkeit. Bildg. v. Eisen-*5*-carbonyl. A. Stoffel **84**, 56.
— — d. Reakt. $MgO + CO_2 = MgCO_3$. R. Marc, A. Šimek **82**, 17.
— — d. Reaktion $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + 2\,NaOH$ (Alkalicarbonatkaustizierung). P. P. Fedotieff **82**, 341.
— — Silikate v. Magnesium u. Calcium m. ihren Schmelzen. V. Schumoff Deleano **84**, 401.
— — d. Silikatlösgg. Hydrothermale Silikatbildg. Theorie, Bibliographie. P. Niggli, G. W. Morey **83**, 369.
— — v. Silikatlösgg. Isothermen, Verss. im Syst. SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3—H_2O. P. Niggli **84**, 31.
— — im Systeme: Berylliumhydroxyd, Alkali, Wasser. — Modifikationen v. Berylliumhydroxyd. Altern. B. Bleyer, S. W. Kaufmann **82**, 71.
— — im Systeme: $2\,CaH_2 \rightleftharpoons 2\,CaH + H_2$. W. Moldenhauer, C. Roll-Hansen **82**, 139.
— — d. Thallium-Wismutlegg., Erstarrungslin. N. Kurnakow, S. Żemczużny, V. Tararin **83**, 200.
— b. thermischen Abbau d. *6*-Ammin-Kobaltsalze (Co^{III}). Pseudogleichgewicht. W. Biltz **83**, 179.
Gleichgewicht, homogenes v. Alkalicarbonaten und Kieselsäure in Schmelzen. P. Niggli **84**, 229.
— — v. Kieselsäure m. Alkalicarbonaten i. Schmelzen. P. Niggli **84**, 229.
— — d. Silikate v. Kalium, Lithium und Natrium m. ihren Carbonaten i. Schmelzfluß. P. Niggli **84**, 229.
Gleichgewichtskonstante d. Reakt. $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + 2\,NaOH$. P. P. Fedotieff **82**, 341.
Glycerin. Einfl. a. Bariummalonatgallerten. F. Flade **82**, 173.
Gold. Einw. a. Eisen-*3*-Kalium-*6*-cyanid. i. Lösg. G. Mc. Phail Smith **82**, 70.
— Überspannung v. Wasserstoff. A. Thiel, C. Breuning **83**, 347.

Graphit. Bildg. u. Ausscheidung a. Eisen-Kohlenstofflegg. übereutektischen. H. Hanemann **84**, 1.
— Überspannung v. Wasserstoff. A. Thiel, C. Breuning **83**, 349.

H.

Hämatit. Hydrotherm. Bildg. i. Syst. SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3—H_2O. P. Niggli **84**, 31.
Härte d. Thallium-Wismutlegg. N. Kurnakow, S. Zemczużny, V. Tararin **83**, 200.
Helium. Gehalt in Erdgasen. Apparat z. Best. Einfl. u. Zusammensetzg. d. Atmosphäre. C. Czakó **82**, 249.
— Zusammenhang s. Vorkommens i. Erdgasen m. d. Radioaktivität. C. Czakó **82**, 265.
Heteropolysäure. Molybdänsäurearsenit, Guanidiniumsalz. A. Rosenheim, W. Weinberg, J. Pinsker **84**, 221.
— Molybdänsäurephosphite, *-hypo*-phosphite u. *-sub*-phosphate. A. Rosenheim, W. Weinberg, J. Pinsker **84**, 217.
— Wolframsäurephosphit, Natriumsalz. A. Rosenhein, W. Weinberg, J. Pinsker **84**, 220.
Hydrazin. Best. neben salpetriger Säure. F. Sommer **83**, 119.
Hydraziniumchlorid. Lösl. i. fl. Ammoniak. F. Friedrichs **84**, 373.
Hydraziniumhydroxyd. Reindarst.; Anwdg. z. Reduktion v. seleniger Säure. J. Jannek, J. Meyer **83**, 51.
***1*-Hydrazinium-*1*-nitrit.** Darst. Mechanismus d. Zerfalls. F. Sommer **83**, 119.
Hydrazinium-*1-Hydro-2*-nitrit. Zerfall in Lösgg. F. Sommer **83**, 119.
Hydraziniumsulfat. Lösl. i. fl. Ammoniak. F. Friedrichs **84**, 373.
***2*-Hydrazinium-*1*-sulfat-*1*-Hydrat.** F. Sommer **83**, 119.
Hydroperoxyd s. Wasserstoff-*per*-oxyd.
Hydroxylammoniumchlorid. Lösl. i. fl. Ammoniak. F. Friedrichs **84**, 373.
Hydroxylionen. Einw. a. Silikate. P. Rohland **83**, 138.

I.

Indium. Überspannung v. Wasserstoff. A. Thiel, E. Breuning **83**, 349.
Isobaren d. Nickelhalogenidammine (Ni^{II}). W. Biltz, B. Fetkenheuer **83**, 163.
Isomorphie v. Albit u. Anorthit. N. L. Bowen **82**, 283.
Isostickstofftetroxyd s. *Iso-2*-Stickstoff-*4*-oxyd.
Isothermen d. Nickelhalogenidammine (Ni^{II}). W. Biltz, B. Fetkenheuer **83**, 163.

J.

Jod. Katalysator b. d. Reaktion $3PCl_3 + S_2Cl_2 = PCl_5 + 2PSCl_3$. M. Kohn, A. Oostersetzer **82**, 240.
— Legierungen m. Selen. Schmelzpunktslinie. Kryohydrat. E. Beckmann, E. Grünthal **84**, 97.
— Legg. m. Tellur u. Schwefel. Spez. Volumen. Elektr. Leitvermg. E. Beckmann, O. Faust **84**, 107.
— Lösl. i. fl. Ammoniak u. Schwefel-*2*-oxyd. F. Friedrichs **84**, 373.
— Verbb. m. Selen. Verss. über ihre Existenz. Volumenveränderungen b. Schmelzen. Spez. Volumen; elektr. Leitvermögen allein u. seiner Mischg. m. Selen. E. Beckmann, O. Faust **84**, 103.
Jodate. Verh. g. Natrium-*para*-wolframat. S. B. Kuzirian **84**, 319.
— Verb. g. *Per* Sulfat. Best. neben *Per*-Jodat u. *Per*-Sulfat. E. Müller, W. Jacob **82**, 308.
***Per*-Jodate.** Bildg. durch Einw. v. *Per*-Sulfat a. Jodat. Best. neben Jodat u. *Per*-Sulfat. E. Müller, W. Jacob **82**, 308.
Jodide. Verh. g. Natrium-*para*-wolframat. S. B. Kuzirian **84**, 319.

K.

Kaliumägirin. Hydrotherm. Bildg. i. Syst. SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3—H_2O. Kristallform u. -optik. P. Niggli **84**, 31.

Kaliumazid. Lösl. i. fl. Ammoniak u. Schwefel-*2*-oxyd. F. Friedrichs **84**, 373.
Kalium-Beryllium i. Doppelss. s. Beryllium-Kalium.
Kaliumbromid. Lösl. i. fl. Ammoniak u. Schwefel-*2*-oxyd. F. Friedrichs **84**, 373.
— Lösl. v. Quecksilberbromid i. s. Lösgg. W. Herz, W. Paul **82**, 431.
Kaliumcarbonat. Gleichgew. hom. m. Kaliumsilikaten i. Schmelzen. P. Niggli **84**, 229.
Kaliumchlorat. Einw. i. schwefels. Lösg. a. Äthylalkohol. K. Bhaduri **84**, 113.
— Lösl. i. fl. Ammoniak. F. Friedrichs **84**, 373.
Kaliumchlorid. Einfl. a. d. Sauerstoffentwicklg. a. Chlorkalklsög. N. M. Bell **82**, 145.
— Lösl. i. fl. Ammoniak u. Schwefel-*2*-oxyd. F. Friedrichs **84**, 373.
— Lösl. v. Quecksilberchlorid i. s. Lösgg. W. Herz, W. Paul **82**, 431.
Kalium-*2*-chromat. Einfl. a. d. Sauerstoffentwicklg. a. Chlorkalklösg. N. M. Bell **82**, 145.
Kaliumcyanat. Lösl. i. fl. Ammoniak u. Schwefel-*2*-oxyd. F. Friedrichs **84**, 373.
Kaliumcyanid. Einfl. a. d. Sauerstoffentwicklg. a. Chlorkalklösg. N. M. Bell **82**, 145.
— Lösl. i. fl. Ammoniak u. Schwefel-*2*-oxyd. F. Friedrichs **84**, 373.
Kaliumhydroxyd. Einfl. a. d. Sauerstoffentwicklg. a. Chlorkalklösg. N. M. Bell **82**, 145.
Kaliumjodat. Verh. g. Natrium-*para*-wolframat. S. B. Kuzirian **84**, 319.
Kaliumjodid. Anwdg. z. kolorimetr. Best. v. Selen. J. Jannek, J. Meyer **83**, 51.
— Lösl. i. fl. Ammoniak u. Schwefel-*2*-oxyd. F. Friedrichs **84**, 373.
— Lösl. v. Quecksilberjodid i. s. Lösgg. W. Herz, W. Paul **82**, 431.
— Verh. g. Natrium-*para*-wolframat. S. B. Kuzirian **84**, 319.
Kalium-Kupfer i. Doppels. s. Kupfer-Kalium.
Kalium-*per*-manganat. Einfl. a. d. Sauerstoffentwicklg. a. Chlorkalklsg. N. M. Bell **82**, 145.
Kaliumnephelinhydrat. Hydrotherm. Bldg. i. Syst. SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3—H_2O. P. Niggli **84**, 31.
Kaliumnitrat. Lösl. i. fl. Ammoniak. F. Friedrichs **84**, 373.
Kaliumnitrit. Einfl. a. d. Sauerstoffentwicklg. a. Chlorkalklsg. N. M. Bell **82**, 145.
Kaliumrhodanid. Lösl. i. fl. Ammoniak u. Schwefel-2-oxyd. F. Friedrichs **84**, 373.
***2*-Kalium-*meta*-silicat.** Gleichgew. hom. d. Reakt.: $2K_2SiO_3 + CO_2 \rightleftharpoons K_2Si_2O_5 + K_2CO_3$. P. Niggli **84**, 229.
***2*-Kalium-*meta*-*2*-silicat.** Gleichgew. hom. d. Reakt.: $K_2Si_2O_5 + K_2CO_3 \rightleftharpoons 2K_2SiO_3 + CO_2$. P. Niggli **84**, 229.
— Smp., Kristallform, Kristalloptik. P. Niggli **84**, 229.
Kalkolivin s. *2* Calcium-*1-ortho*-silicat.
Katalyse d. Reakt. zw. $HgCl_2$ u. H_3PO_3. G. A. Linhart **82**, 1.
— Jod a. Katalysator d. Reaktion: $3PCl_3 + S_2Cl_3 = PCl_5 + 2PSCl_3$. M. Kohn, A. Ostersetzer **82**, 240.
— Redukt. v. alkalischen Lösgg. v. Eisen-*3*-Kalium-*6*-cyanid (Fe^{III}) durch Autokatalyse. G. Grube **84**, 199.
— Sauerstoffentwickelung aus Chlorkalklösgg. durch Kobaltnitrat u. andere Stoffe. N. M. Bell **82**, 145.
Katalysatoren. Schwefelsäure, Salpeters. Fluorwasserstoffs. b. d. Bildg. organ. *Per*-Säuren a. Wasserstoff-*per*-oxyd u. organ. Säuren. J. D'Ans, W. Frey **84**, 145.
Kaustizierung v. Alkalicarbonatlösgg., Theorie d. het. Gleichgew.: $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons 2NaOH + CaCO_3$. P. P. Fedotieff **82**, 341.
Kieselsäure. Bildg. ihrer Salze a. hydrothermalem Wege. Theorie, Bibliographie. P. Niggli, G. W. Morey **83**, 369.
— Gleichgew. het. i. Syst. SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3—H_2O. P. Niggli **84**, 31.
— s. auch Silicium-*2*-oxyd.
Kinetik s. Reaktionsgeschwindigkeit.

Kleingefüge v. Aluminium-Zinnlegg. R. Lorenz, D. Plumbridge **83**, 243.
— v. Cadmium-Zink-Zinnlegg. R. Lorenz, D. Plumbridge 83, 228.
— v. Calcium-*meta*-silicat-, Calciumfluorid-salzlegierungen. F. Tursky **82**, 315.
— v. Cer-Silicium- u. Cer-Wismutlegg. R. Vogel **84**, 323.
— v. Eisen-Kohlelegg. übereutektischer Zusammensetzung. H. Hanemann **84**, 1.
— v. Eisen-Zinklegg. U. Raydt, G. Tammann **83**, 257.
— d. Gallerten v. Bariummalonat. F. Flade **83**, 173.
— v. Kobalt-Manganlegg. K. Hiege **83**, 253.
— v. Kobalt-Molybdänlegg. U. Raydt, G. Tammann **83**, 246.
— v. Kryolith-Aluminiumoxydsalzlegierungen. R. Lorenz, A. Jabs, W. Eitel **83**, 39.
— d. Mangansilberlegg. G. Arrivaut **83**, 193.
— v. Metallschmelzen, Untersuchung im reflekt. Licht. K. Endell, H. Hanemann **83**, 267.
— d. Silikate v. Magnesium u. Calcium in ihren Gemischen. V. Schumoff Deleano **84**, 401.
— v. Thallium-Wismutlegg. N. Kurnakow, S. Żemczużny, V. Tararin **83**, 200.
Kobalt. Legg. m. Mangan, Schmelzdiagramm, Kleingef. K. Hiege **83**, 253.
— Legg. m. Molybdän, Schmelzdiagramm, Kleingef. U. Raydt, G. Tammann **83**, 246.
— Smp., G. K. Burgess, R. G. Waltenberg **82**, 361.
Kobaltammine (Co^{III}). *3*-Ammin-*3*-Nitrito-Kobalt. N. Dhar **84**, 224.
— *4*-Ammin-*2*-Nitrito-Kobalt-*1*-chlorid. N. Dhar **84**, 224.
— *5*-Ammin-*1*-Chlor-Kobalt-*2*-chlorid. Thermische Bildg. a. *6*-Ammin-Kobalt-*3*-chlorid. W. Biltz **83**, 81.
— *5*-Ammin-*1*-Nitrito-Kobalt-*2*-chlorid. N. Dhar **84**, 224.
— *6*-Ammin-Kobalt-*3*-chlorid. Darstellungsmethode. Thermischer Abbau. Isobare Dampfdrucklinie. Bildungswärme ber. n. d. Wärmetheorem. W. Biltz **83**, 177.
— *6*-Ammin-Kobalt-*1*-phosphat-*4*-Hydrat. Thermischer Abbau. W. Biltz **83**, 181.
— Croceo-Kobaltchorid s. *4*-Ammin-*2*-Nitrito-Kobalt-*1*-chlorid.
— Veränderlichkeit u. Unbeständigkeit. N. Dhar **84**, 224.
— Verss. z. thermischen Abbau. Isobaren. Pseudogleichgewichte. Redukt. von Co^{III} zu Co^{II}. Dampfdrucklinie. Bildungswärme n. d. Wärmetheorem. W. Biltz **83**, 182.
Kobalt-*1*-Ammonium-*3*-chlorid-$^1/_2$-Ammoniak (Co^{II}). Bildg. b. thermischen Abbau v. *6*-Ammin-Kobalt-*3*-chlorid (Co^{III}). W. Biltz **83**, 189.
Kobalt-*1*-Molybdän. Gleichgew. het. m. Schmelzen. U. Raydt, G. Tammann **83**, 246.
Kobaltnitrat. Einw. a. d. Geschw. d. Sauerstoffentw. a. Chlorkalklösg. N. M. Bell **82**, 145.
— Lösl. i. fl. Ammoniak. F. Friedrichs **84**, 373.
Kohlen-*4*-bromid. Molekulargew. i. Aluminium-*3*-bromid, kryoskop. W. A. Isbekow **84**, 26.
Kohlen-*1*-oxyd. Reaktion m. Eisen. Bildg. von Eisen-*5*-carbonyl. Reaktionsgeschwindigkeit. Einfl. d. Druckes. Gleichgewicht d. Reaktion. A. Stoffel **84**, 56.
Kohlen-*2*-oxyd. Gleichgew. het. d. Reakt. $CO_2 + MgO \rightleftharpoons MgCO_3$. R. Marc, A. Šimek **82**, 17.
— Gleichgew. homog. zwischen Alkalicarbonaten u. Silicium-*2*-oxyd. P. Niggli **84**, 229.
Kohlenstoff. Legg. m. Eisen v. übereutektischer Zusammensetzung. Schmelzdiagramm, Kleingef. H. Hanemann **84**, 1.
— Überspannung v. Wasserstoff. A. Thiel, E. Breuning **83**, 349.
Kolloide. Gallerte v. Bariummalonat. F. Flade **82**, 173.
— Mangan-*2*-oxyd. Darst. Anw. z. fraktionierten Adsorption v. Radium. E. Ebler, W. Bender **84**, 77.

Kolloide. v. Tonen, Verh. gegen Hydroxylionen. P. Rohland **83**, 138.
— Vanadinsäure. Darst. W. Prandtl, L. Hess **82**, 116.
— Zinksulfid. Ausflockung dess. durch kolloidalen Schwefel. K. Bornemann **82**, 216.
— Zinnsäuren. Peptisierbarkeit. Gründe f. dieselbe. Schutzelektrolyte. W. Mecklenburg **84**, 121.
Komplexbildung v. Quecksilber-*2*-chlorid m. Chlorwasserstoff. G. A. Linhart **82**, 1.
— v. Wismut m. Weinsäure. P. B. Richardson **84**, 315.
Komplexkonstante v. Eisen-*4*-Kalium-*6*-cyanid (Fe^{II}) u. Eisen-*3*-Kalium-*6*-cyanid (Fe^{III}). G. Grube **84**, 199.
Komplexverbindungen d. Eisenphosphato-sulfato u. *per*-chloratosäuren (Fe^{III}). R. F. Weinland, Fr. Ensgraber **84**, 340.
Komplexsalze. Kupfernitrite (Cu^{II}), komplexe. A. Kurtenacker **82**, 204.
— v. Platin, vierwertigem, m. organ. Sulfiden. L. Tschugaeff, J. Benewolensky **82**, 420.
— v. Platin-*2*-chlorid m. organ. Dithioäthern. Molek. Leitvermög. i. Methylalkohol. Konstit. Abhängigkeit d. Stabilität v. d. Konstitut. d. Dithioäther. L. Tschugaeff, A. Kobljanski **83**, 8.
— v. Platinnitrit (Pt^{II}) m. organ. Thioäthern. L. Tschugaeff, W. Chlopin **82**, 401.
— v. Rhodium m. Diamethylglyoxim. L. Tschugaeff, W. Lebedinski **83** 1.
Konstitution d. *Per*-Chlorate d. Aluminiums u. Chroms. R. F. Weinland, Fr. Ensgraber **84**, 368.
— d. Eisen-*per*-chlorsäure u. iher Salze. R. F. Weinland, Fr. Ensgraber **84**, 353.
— d. Eisen-Phosphorsäuren (Fe^{III}) u. ihrer Salze. R. F. Weinland, Fr. Ensgraber **84**, 345.
— d. Eisen-Schwefelsäuren u. ihrer Salze. R. F. Weinland, Fr. Ensgraber **84**, 350.
— d. Komplexverbb. d. Rhodiums m. Dimethylglyoxim. L. Tschugaeff, W. Lebedinski **83**, 3.
— v. Platinnitrit (Pt^{II}). Verbb. m. organ. Dithioäthern. L. Tschugaeff, W. Chlopin **82**, 403.
— v. Quecksilber-*2*-cyanid. H. Ley, W. Fischer **82**, 338.
Kritische Erscheinungen i. binären Systemen. F. Friedrichs **84**, 373.
Kritische Linie v. binären Syst.; Lage z. Erstarrungslinie. F. Friedrichs **84**, 373.
— v. Silikatlösgg. Theorie, Bibliographie d. hydrothermalen Silikatbildg. P. Niggli, G. W. Morey **83**, 369.
Kryolith. Smpp., Kleingef. d. Salzlegg. m. Aluminiumoxyd od. Natriumfluorid. R. Lorenz, A. Jabs, W. Eitel **83**, 39 u. 328.
Kryoskopie v. Aluminium-*3*-bromid. W. A. Isbekow **84**, 24.
Krystallform v. *4*-Anilinium-*6*-vanadinat-*2*-Hydrat. W. Prandtl, L. Hess **82**, 127.
— v. Eisen-Kupfer-Alkalicyaniden (Fe^{II}, Cu^{I}). K. Bhaduri, S. Sarkar **82**, 164.
— v. Silikaten u. Carbonaten d. Alkalien. P. Niggli **84**, 229.
— v. Silikaten, synthetischen. P. Niggli **84**, 31.
— v. Calcium-*meta*-silikat. F. Tursky **82**, 315.
Krystalloptik v. Kryolith u. s. Salzlegg. m. Aluminiumoxyd. R. Lorenz. A. Jabs, W. Eitel **83**, 39.
— v. Metallen i. reflekt. Licht. K. Endell, H. Hanemann **83**, 267.
— v. Silikaten u. Carbonaten d. Alkalien. P. Niggli **84**, 229.
— d. Silikate v. Magnesium u. Calcium in ihren Gemischen. V. Schumoff Deleano **84**, 401.
— v. Silikaten, synthetischen. P. Niggli **84**, 31.
Kupfer. Legg. m. Zink, Leitverm. elektr. N. Puschin, W. Rjaschky **82**, 50.
— Thermokraft g. Thallium u. Nickel. M. Werner **83**, 275.

Kupfer. Trenng. v. Arsen elektroanalyt. P. B. Richardson **84**, 279.
— Überspannung v. Wasserstoff. A. Thiel, E. Breuning **83**, 348.
***2*-Kupfer-*2*-Barium-*2*-*Hydroxo*-*4*-nitrit** (Cu^{II}). A. Kurtenacker **82**, 208.
Kupfer-*2*-chlorid. Lösl. i. fl. Ammoniak. F. Friedrichs **84**, 373.
Kupfer-*3*-Kalium-*5*-nitrit (Cu^{II}). A. Kurtenacker **82**, 206.
Kupfer-*2*-nitrat. Lösl. i. fl. Ammoniak. F. Friedrichs **84**, 373.
Kupfernitrit (Cu^{II}). Verh. i. Lösg. Gehalt an komplexen Ionen. A. Kurtenacker **82**, 212.
Kupfer-*1*-*Hydroxo*-*1*-nitrit-*1*-Hydrat (Cu^{II} . A. Kurtenacker **82**, 212.
***2*-Kupfer-*3*-*Hydroxo*-*1*-nitrit** (Cu^{II}). A. Kurtenacker **82**, 214.
***3*-Kupfer-*4*-*Hydroxo*-*2*-nitrit** (Cu^{II}). A. Kurtenacker **82**, 214.
Kupfer-*1*-rhodanid (Cu^{I}). Verh. g. fl. Ammoniak u. Schwefel-*2*-oxyd. F. Friedrich **84**, 373.
Kupfer-*3*-Rubidium-*5*-nitrit (Cu^{II}). A. Kurtenacker **82**, 206.
Kupfersulfat. Einfl. a. d. Sauerstoffentw. a. Chlorkalklösg. N. M. Bell **82**, 145.
— Lösl. i. fl. Ammoniak. F. Friedrichs **84**, 373.

L.

Lanthan-*3*-nitrat-*3*-Antipyrin. Darst., Smp. A. Kolb **83**, 144.
***2*-Lanthan-*3*-oxyd.** Verh. i. Kohlerohrofen. O. Ruff, J. Suda **82**, 373.
Legierungen v. Aluminium m. Zinn; Schmelzdiagramm. Kleingef. R. Lorenz, D. Plumbridge **83**, 243.
— v. Cadmium, Zink, Zinn; Erstarrungslin., Kleingef. d. bin. u. tern. Syst. R. Lorenz, D. Plumbridge **83**, 228.
— v. Cer m. Silicium u. m. Wismut. Schmelzdiagramm, Kleingefüge. R. Vogel **84**, 323.
— v. Eisen m. Kohle, übereutektische; Gleichgew. het. m. Schmelzen, Kleingef. H. Hanemann **84**, 1.
— v. Eisen m. Zink; Herst. unter Druck, Struktur, Magnetismus, Schmelzdiagramm. U. Raydt, G. Tammann **83**, 257.
— v. Jod m. Selen. Schmelzpunktslinie. Kryohydrat. Behandlg. m. Lösungsmitteln. E. Beckmann, E. Grünthal **84**, 96.
— v. Jod m. Selen, Tellur u. Schwefel. Volumenänderg. b. Schmelzen. Spez. Volumen. Elektr. Leitverm. i. geschmolzenem Zustande. E. Beckmann, O. Faust **84**, 103.
— v. Kobalt m. Mangan, Schmelzdiagramm, Kleingefüge. K. Hiege **83**, 253.
— v. Kobalt m. Molybdän. Schmelzdiagramm, Kleingef. U. Raydt, G. Tammann **83**, 246.
— v. Kupfer m. Zink; Leitverm. elektr.-Zustandsdiagramm. N. Puschin, W. Rjaschky **82**, 50.
— v. Mangan m. Silber; Erstarrungslinie, Kleingef., E.M.K. G. Arrivaut **83**, 193.
— v. Nickel m. Palladium. Schmelzdiagr., Kleingef, Magnetismus. F. Heinrich **83**, 322.
— v. Thallium m. Wismut; Erstarrungslin., Leitverm. elektr., Härte, Fließdruck, Kleingef. N. Kurnakow, S. Zemczużny, V. Tararin **83**, 200.
Leitvermögen, äquivalentes, v. Natrium-Molybdänsäurephosphit in Lösg. A. Rosenheim, W. Weinberg, I. Pinsker **84**, 219.
Leitvermögen, elektr. d. Kupfer-Zinklegg. N. Puschin, W. Rjaschky **82**, 50.
— v. Jod i. eutekt. Gemisch m. Schwefel u. m. Tellur. E. Beckmann, O. Faust **84**, 109.
— v. Natriumsalzen in Äthylalkohol. N. Dhar, D. N. Bhattacharyya **82**, 357.
— v. Nickel, Thallium, Zink, Zinn; Temperaturkoeffizient. M. Werner **83**, 275.
— v. Selen u. Jod geschmolzen u. i. eutektischen Gemisch. E. Beckmann, O. Faust **84**, 108.

Leitvermögen, elektr. v. Thallium-Wismutlegg. N. Kurnakow, S. Żemczużny, V. Tararin **83**, 200.
— v. Vanadinsäureestern i. alkohol. Lösgg. W. Prandtl, L. Hess **82**, 110.
Leitvermögen, molekulares d. Aluminium-*3-per*-chlorat-*6*-Hydrat u. Aluminium-*1*-Natrium-*4-per*-chlorat-*12*-Hydrat. R. F. Weinland, Fr. Ensgraber **84**, 370.
— v. *2*-Ammin-*2*-Dimethylglyoxim-Rhodium-*1*-chlorid. L. Tschugaeff, W. Lebedinski **83**, 5.
— v. Chrom-*3-per*-chlorat-*6*-Hydrat u. *9*-Hydrat. R. F. Weinland, Fr. Ensgraber **84**, 371.
— v. *2*-Dimethylglyoxim-*2*-Chlor-Rhodium-*1*-Ammonium (Rh^{III}). L. Tschugaeff, W. Lebedinski **83**, 7.
— v. Eisen-*1*-Kalium-*2*-sulfat-*1*-Hydrat (Fe^{III}). R. F. Weinland, Fr. Ensgraber **84**, 365.
— v. Eisen-*1*-Natrium-*4-per*-chlorat (Fe^{III}). R. F. Weinland, Fr. Ensgraber **84**, 367.
— v. Eisen-*1*-Pyridinium-*2*-sulfat-*2*-Hydrat. R. F. Weinland, Fr. Ensgraber **84**, 365.
— v. Verbb. v. Platin-*2*-chlorid m. organ. Dithioäthern. Abhängigkeit d. Stabilität v. d. Konstitut. d. Dithioäther. L. Tschugaeff, A. Kobljanski **83**, 8.
Lichtabsorption v. Quecksilbersalzen (Hg^{II}) u. Quecksilber-*per*-chlorat (Hg^{I}) i. Lösgg. Einfl. d. Konstitution. H. Ley, W. Fischer **82**, 329.
Lithiumcarbonat. Gleichgew. hom. m. Lithiumsilikaten i. Schmelzen. Kristallform, Kristalloptik. P. Niggli **84**, 229.
Lithiumchlorid. Einfl. a. d. Sauerstoffentwicklg. a. Chlorkalklösg. N. M. Bell **82**, 145.
— Lösl. v. Quecksilberchlorid i. s. Lösgg. W. Herz, W. Paul **82**, 431.
***4*-Lithium-*1-ortho*-silicat.** Gleichgew. hom. d. Reakt. $Li_4SiO_4 + 2Li_2CO_3 \rightleftharpoons Li_8SiO_6 + 2CO_2$. P. Niggli **84**, 229.
Lithium-*sub*-silicat Li_8SiO_6. Gleichgew. hom. d. Reakt.: $Li_8SiO_6 + 2CO_2 \rightleftharpoons 2Li_2CO_3 + Li_4SiO_4$. P. Niggli **84**, 229.
Löslichkeit v. *2*-Ammin-*2*-Nitrito-Platin (1.2 u. 1.3) (Pt^{II}) i. Wasser. L. Ramberg **83**, 38.
— i. fl. Ammoniak u. Schwefel-*2*-oxyd v. div. Stoffen. F. Friedrichs **84**, 373.
— v. Berylliumhydroxyd i. alkalischen Lösgg. Verh. als Säure. Modifikationen. Massenwirkungskonstante. B. Bleyer, S. W. Kaufmann **82**, 75.
— v. Bleisulfid u. Bleichromat. G. v. Hevesy, F. Paneth **82**, 223.
— v. Platinnitrit (Pt^{II}). Verbb. m. organ. Dithioäthern. L. Tschugaeff, W. Chlopin **82**, 404.
— v. Quecksilberhaloiden (Hg^{II}) i. Haloidsalzlösgg. W. Herz, W. Paul **82**, 431.
— v. Selen i. W., Hydrazinhydrat, Alkalien. J. Jannek, J. Meyer **83**, 51.
— v. Zinn-Kaliumfluoriden. S. H. C. Briggs **82**, 441.
Löslichkeitslinien v. $CaCO_3$, Na_2CO_3 u. ihren Doppelsalzen. P. P. Fedotieff **82**, 341.
— v. Silikaten; Zusammenhang m. krit. Linie. Theorie, Bibliographie d. hydrothermalen Silikatbildg. P. Niggli, G. W. Morey **83**, 369.
— v. Silikaten in tern. Syst. P. Niggli **84**, 31.
Lösungen i. Aluminium-*3*-bromid. Molekulargröße, Dissoziation v. Salzen i. Lösungsmittel. W. A. Isbekow **84**, 24.
— i. fl. Ammoniak u. Schwefel-*2*-oxyd; krit. Erscheinungen. F. Friedrichs **84**, 373.
— v. Kohlenstoff i. Eisen, übereutektische. H. Hanemann **84**, 1.
Lösungen, ideale physikalische. Theorie ihres Gleichgew. N. L. Bowen **82**, 283.

M.

Magnesiumcarbonat therm. Dissoziation. R. Marc, A. Šimek **82**, 17.
Magnesium-*2-per*-chlorat-*6*-Hydrat. Darst. Konstit. R. F. Weinland, Fr. Ensgraber **84**, 372.
Magnesiumchlorid. Lösl. v. Quecksilberchlorid i. s. Lösgg. W. Herz, W. Paul **82**, 431.
Magnesiumoxyd. Gleichgew. het. d. Reakt. $MgO + CO_2 \rightleftharpoons MgCO_3$. R. Marc, A. Šimek **82**, 17.
— Verh. i. elektr. Vakuumofen. O. Ruff, H. Seiferheld **82**, 373.
Magnesium-*meta*-silicat (Enstatit). Smpp. d. Gemische m. Mg_2SiO_4 u. Ca_2SiO_4. V. Schumoff Deleano **84**, 401.
***2*-Magnesium-*1-ortho*-silicat** (Forsterit). Schmelzpunkte d. Gemische m. $MgSiO_3$, $CaSiO_3$, Ca_2SiO_4. V. Schumoff Deleano **84**, 401.
Magnetismus v. Eisen-Zinklegg. U. Raydt, G. Tammann **83**, 257.
— v. Kobalt-Manganlegg. K. Hiege **83**, 253.
— v. Kobalt-Molybdänlegg. U. Raydt, G. Tammann **83**, 246.
— v. Nickel. M. Werner **83**, 275.
— v. Nickel-Palladiumlegg. F. Heinrich **83**, 322.
Magnetit. Bildungswärme. W. G. Mixter **83**, 97.
Mangan. Legg. m. Kobalt, Schmelzdiagramm, Kleingef., Magnetismus. K. Hiege **83**, 253.
— Legg. m. Silber, Erstarrungslin., Kleingef., E.M.K. G. Arrivaut **83**, 193.
— Smp. G. K. Burgess, R. G. Waltenberg **82**, 361.
***Per*-Manganate.** Verh. geg. Konz. H_2SO_4. F. R. Lankshear **82**, 97.
Mangan-*2*-oxyd, kolloidales. Darst. Anw. z. fraktionierten Adsorption v. Radium. E. Ebler, W. Bender **84**, 77.
Mangan-*3*-oxyd. Natur des sogenannten Stoffes. F. R. Lankshear **82**, 97.
***2*-Mangan-*7*-oxyd.** Bildg. a. Permanganaten. F. R. Lankshear **82**, 97.
***Per*-Mangansäure.** Bildg., Verhalten. F. R. Lankshear **82**, 97.
Mangan-*2*-Silber. Smp., Erstarrungslin. s. Gemische m. d. Komp. G. Arrivaut **83**, 193.
Markasit. Bildungswärme. W. G. Mixter **83**, 97.
Maßanalyse. Borsäure, Best. durch Alkalimetrie m. Trapäolin O. E. B. R. Prideaux **83**, 362.
— Hydrazin, Best. neben salpetriger Säure. F. Sommer **83**, 119.
— *Per*-Sulfat. Best. jodometrisch neben Jodat und *Per*-Jodat. E. Müller, W. Jacob **82**, 308.
Massenwirkungsgesetz. Anwdg. a. d. hom. Gleichgew. v. Silikaten u. Carbonaten v. Kalium, Lithium, Natrium. P. Niggli **84**, 229.
Mesothorium. Red. d. Rohsulfate b. s. Darst. m. Calciumhydrid. E. Ebler, W. Bender **83**, 149.
Metallammine. Klassifikation n. d. thermischen Stabilität. W. Biltz **83**, 191.
— d. Nickelhalogenide. Existenzgebiete, Isobaren, Isothermen, Dampfdrucklinien, Thermochemische Daten. W. Biltz, B. Fetkenheuer **83**, 163.
Metalle. Überspannung v. Wasserstoff, a. reinen —. Apparat, Methode. A. Thiel, E. Breuning **83**, 329.
Metallschmelzen, optische Orientierung. K. Endell, H. Hanemann **83**, 267.
Methylsulfid. Verb. m. Platinnitrit (Pt^{II}). Darst. L. Tschugaeff, W. Chlopin **82**, 415.
Merkurisalze s. Quecksilbersalze (Hg^{II}).
Minerale. Albit, Anorthit, Smpp., Brechungsindizes ihrer Gemische. N. L Bowen **82**, 283.
— Bildungswärme v. Oxyden u. Sulfiden d. Eisens, Zinks, Cadmiums. W. G. Mixter **83**, 97.
— Dysanalyt. Analyse. Dichte, Härte. W. Meigen, E. Hugel **82**, 242.
— Kaolin, Verh. gegen Hydroxylionen. P. Rohland **83**, 138.
— Kryolith; Smpp., Kleingef. d. Salzlegg. m. Aluminiumoxyd u. Natriumfluorid. R. Lorenz, A. Jabs, W. Eitel **83**, 39 u. 328.
— Pechblende, Verarb. d. Rückstände a. Radium u. Mesothorium. E. Ebler, W. Bender **83**, 149.

Minerale. Plagioklasfeldspate, Schmelzpunktslinien, Brechungsindizes. N. L. Bowen **82**, 283.
— Silikate, Bildg. a. Lösgg. (hydrothermal); Theorie, Bibliographie. P. Niggli, G. W. Morey **83**, 369.
— Silikate; hydrothermale Bildg. i. System SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3—H_2O. P. Niggli **84**, 31.
— Silikate v. Calcium u. Magnesium, Smpp. ihrer Gemische. V. Schumoff Deleano **84**, 401.
— Sulfide. Best. v. Schwefel durch Rösten i. Sauerstoffstrom. M. Dittrich **83**, 27.
— Wollastonit; Einfl. v. Flußspat a. seine Bildg. F. Tursky **82**, 315.
Mineralsynthese, hydrothermale. Theorie, Bibliographie. P. Niggli, G. W. Morey **83**, 369.
— — Theorie, Verss. i. Syst. SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3—H_2O. P. Niggli, **84**, 31.
Mischbarkeit, begrenzte v. binären Systemen, Lage d. Entmischungslinie z. kritischen u. Erstarrungskurve. F. Friedrichs **84**, 373.
Mischkrystalle v. Albit u. Anorthit (Plagioklasfeldspate); Schmelzpunktslinie, Brechungsindizes, Schmelzwärme. N. L. Bowen **82**, 283.
— v. Eisen, Zink u. ihren Verbb. U. Raydt, G. Tammann **83**, 257.
— v. Kobalt u. Mangan. K. Hiege **83**, 253.
— v. Kobalt u. Molybdän. U. Raydt, G. Tammann **83**, 246.
— v. Kryolith m. Aluminiumoxyd u. Natriumfluorid. R. Lorenz, A. Jabs, W. Eitel **83**, 39 u. 328.
— v. Kupfer, Zink u. ihren Verbb. N. Puschin, W. Rjaschky **82**, 50.
— v. Mangan u. Silber. G. Arrivaut **83**, 193.
— v. Nickel u. Palladium. F. Heinrich **83**, 322.
— Schmelzpunktslinie, Theorie. N. L. Bowen **82**, 283.
— v. Thallium u. Wismut. N. Kurnakow, S. Żemczużny, V. Tararin **83**, 200.
Molekulargewicht v. Beryllium- u. Scandiumacetylacetonat ebullioskop. i. Kohlen-*2*-sulfid. W. Biltz **82**, 439.
— v. Jod kryoskop. i. Methylenjodid i. Gegenw. v. Selen. E. Beckmann, O. Faust **84**, 111.
— v. Selen kryoskop. in Methylenjodid i. Gegenw. v. Jod. E. Beckmann, O. Faust **84**, 111.
Molybdän. Legg. m. Kobalt. Schmelzdiagramm, Kleingef. U. Raydt, G. Tammann **83**, 246.
Molybdänsäure. Heteropolysalz m. Guanidiniumarsenit. A. Rosenheim, W. Weinberg, J. Pinsker **84**, 221.
— Heteropolysalze m. Phosphiten, *Hypo*-Phosphiten u. *Sub*-Phosphaten. A. Rosenheim, W. Weinberg, J. Pinsker **84**, 217.
Molybdänsäurearsenite. Guanidiniumsalz. $(CN_3H_6)_3[As(Mo_2O_7)_3].H_2O$. A. Rosenheim, W. Weinberg, J. Pinsker **84**, 221.
Molybdänsäure-*sub*-phosphate. Natriumsalz: $Na_2[P(Mo_2O_7)_3].8\,H_2O$. A. Rosenheim, W. Weinberg, J. Pinsker **84**, 223.
Molybdänsäurephosphite. Ammoniumsalz: $(NH_4)_2[HP(Mo_2O_7)_3].2\,H_2O$. A. Rosenheim, W. Weinberg, J. Pinsker **84**, 217.
— Guanidiniumsalz: $(CN_3H_6)_2[HP(Mo_2O_7)_3]$. A. Rosenheim, W. Weinberg, J. Pinsker **84**, 220.
— Kaliumsalz: $K_2[HP(Mo_2O_7)_3].11\,H_2O$. A. Rosenheim, W. Weinberg, J. Pinsker **84**, 219.
— Natriumsalze: $Na_2[HP(Mo_2O_7)_3].11\,H_2O$. Darst. Leitvermg. äquival. Konstit. A. Rosenheim, W. Weinberg, J. Pinsker **84**, 219.
Molybdänsäure-*hypo*-phosphite. Ammoniumsalz: $NH_4[H_2P(MO_2O_7)_2].6H_2O$. A. Rosenheim, W. Weinberg, J. Pinsker **84**, 222.

N.

Natriumazid. Lösl. i. fl. Ammoniak u. Schwefel-*2*-oxyd. F. Friedrichs **84**, 373.
Natriumbenzoat. Leitverm. elektr. i. Alk. N. Dhar, D. N. Bhattacharyya **82**, 357.

Natriumbromid. Lösl. i. fl. Ammoniak u. Schwefel-*2*-oxyd. F. Friedrichs **84**, 373.
— Lösl. v. Quecksilberbromid i. d. Lösgg. W. Herz, W. Paul **83**, 431.
— Verh. g. Natrium-*para*-wolframat. S. B. Kuzirian **84**, 319.
Natriumbutyrat. Leitverm. elektr. i. Alk. N. Dhar, D. N. Bhattacharyya **82**, 357.
Natriumcarbonat. Einfl. a. d. Sauerstoffentwicklg. a. Chlorkalklösg. N. M. Bell **82**, 145.
— Gleichgew. hom. m. Natriumsilikaten i. Schmelzen. P. Niggli **84**, 229.
— Kaustizierung durch $Ca(OH)_2$; Theorie d. het. Gleichgeww. $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + 2NaOH$. P. P. Fedotieff **82**, 341.
Natriumchlorat. Leitverm. elektr. i. Alk. N. Dhar, D. N. Bhattacharyya **82**, 357.
Natriumchlorid. Einfl. a. d. alkalimetr. Titration v. Borsäure. E. B. R. Prideaux **83**, 362.
— Einfl. a. d. Sauerstoffentwicklg. a. Chlorkalklösg. N. M. Bell **82**, 145.
— Leitverm. elektr. i. Alk. N. Dhar, D. N. Bhattacharyya **82**, 357.
— Lösl. i. fl. Ammoniak u. Schwefel-*2*-oxyd. F. Friedrichs **84**, 373.
— Lösl. v. Quecksilberchlorid i. s. Lösgg. W. Herz, W. Paul **82**, 431.
— Verh. g. Natrium-*para*-wolframat. S. B. Kuzirian **84**, 319.
Natriumfluorid. Smpp. d. Salzlegg. m. Kryolith. R. Lorenz, A. Jabs, W. Eitel **83**, 39 u. 328.
— Verh. g. Natrium-*para*-wolframat. S. B. Kuzirian **84**, 319.
Natriumhydrosulfit. Anwdg. z. kolorimetr. Best. v. Selen. J. Jannek, J. Meyer **83**, 51.
Natriumhydroxyd. Einfl. a. d. Sauerstoffentwicklg. v. Chlorkalklösg. N. M. Bell. **82**, 145.
— Umsetzung m. Calciumcarbonat. Theorie d. het. Gleichgew.: $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons 2NaOH + CaCO_3$. P. P. Fedotieff **82**, 341.
Natriumjodid. Lösl. i. fl. Ammoniak u. Schwefel-*2*-oxyd. F. Friedrichs **84**, 373.
— Lösl. v. Quecksilberjodid i. s. Lösgg. W. Herz, W. Paul **82**, 431.
Natriumnitrat. Leitverm. elektr. in Alk. N. Dhar, D.N. Bhattacharyya **82**, 357.
Natriumnitrit. Leitverm. elektr. Alk. N. Dhar, D. N. Bhattacharyya **82**, 357.
Natrium-*per*-oxyd. Anwdg. z. Best. v. Bildungswärmen d. Oxyde u. Sulfide v. Eisen, Zink u. Cadmium. W. G. Mixter **83**, 97.
Natriumphosphat. Einw. a. Eisensalze (Fe^{III}) i. Lösgg. Zusammensetz. d. Niederschläge. R. F. Weinland, Fr. Ensgraber **84**, 348.
Natriumpropionat. Leitverm. elektr. i. Alk. N. Dhar, N. B. Bhattacharyya **82**, 357.
Natriumrhodanid. Leitverm. elektr. in Alk. N. Dhar, D. N. Bhattacharyya **82**, 357
Natriumsalicylat. Leitverm. elektr. i. Alk. N. Dhar, D. N. Bhattacharyya **82**, 357.
***2*-Natrium-*meta*-silicat.** Gleichgew. hom. d. Reakt.: $Na_2SiO_3 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons Na_2SiO_4 + CO_2$. P. Niggli **84**, 229.
— Kristallform, Kristalloptik. P. Niggli **84**, 229.
***4*-Natrium-*ortho*-silicat.** Gleichgew. hom. d. Reakt.: $Na_4SiO_4 + CO_2 \rightleftharpoons Na_2SiO_3 + Na_2CO_3$. P. Niggli **84**, 229.
Natriumsilicofluorid. Verh. g. Natrium-*para*-wolframat. S. B. Kuzirian **84**, 319.
Natriumsulfid. Einfl. a. d. Sauerstoffentwicklg. a. Chlorkalklösg. N. M. Bell **82**, 145.
Natriumsulfit. Lösl. i. fl. Schwefel-*2*-oxyd. F. Friedrichs **84**, 373.
Natrium-*para*-wolframat. Einw. a. Halogenide und Halogenate. R. B. Kuzirian **84**, 319.
Nickel. Einw. a. Eisen-*3*-Kalium-*6*-cyanid i. Lösg. G. Mc. Phail Smith **82**, 64.
— Legg. m. Palladium, Schmelzdiagramm, Kleingef., Magnetismus. F. Heinrich **83**, 322.

Nickel. Polymorphie, Umwandlungspunkt, Leitverm. elektr., Thermokraft g. Kupfer u. Thallium, Magnetismus. M. Werner **83**, 275.
— Trenng. v. Zink. K. Bornemann **82**, 235.
— Überspannung v. Wasserstoff. A. Thiel, C. Breunnig **83**, 348.
Nickel-*2*-bromid. Ammine. Isobare. Dissoziationswärme. W. Biltz, B. Fetkenheuer **83**, 170.
Nickel-*2*-chlorid. Ammine. Isobare, Isotherme Dampfdrucklinie. Dissoziationswärme. W. Biltz, B. Fetkenheuer **83**, 166.
Nickel-*2*-chlorid-*1*-Ammoniak. Existenz. W. Biltz, B. Fetkenheuer **83**, 167.
Nickel-*2*-jodid. Ammine. Isotherme. Dampfdrucklinie. W. Biltz, B. Fetkenheuer **83**, 171.
Nickelnitrat. Lösl. i. fl. Ammoniak. F. Friedrichs **84**, 373.
Nickelsulfat. Einfl. a. d. Sauerstoffentwicklung a. Chlorkalklösgg. N. M. Bell **82**, 145.
***2*-Niob-*5*-oxyd.** Verh. i. Kohlerohrofen. O. Ruff, J. Suda **82**, 373.
Nitrate der Erden, seltenen. Verbb. mit Antipyrin. Analyse Smpp. A. Kolb **83**, 143.
Nitrite d. Kupfers (Cu^{II}) komplexe. A. Kurtenacker **82**, 204.
Nitrition. Überführungszahl. N. Dhar, D. N. Bhattacharyya **82**, 141.
Nitroprussid s. Eisen-*1*-nitroso-*5*-cyanid.

O.

Oligoklas. Smp. N. L. Bowen **82**, 283.
Orthoklas. Hydrotherm. Bildg. i. Syst. SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3—H_2O. P. Niggli **84**, 31.
Oxalsäure. Einfl. a. d. Sauerstoffentwicklg. a. Chlorkalklösg. N. M. Bell **82**, 145.
Oxyde v. Eisen, Zink, Cadmium; Bildungswärmen. W. G. Mixter **83**, 97.
— **feuerbeständige.** Schmelzen u. Verdampfen i. elektr. Vakuumofen. O. Ruff, H. Seiferheld, J. Suda **82**, 373.
Ozon. Einw. a. Selen. Jannek, J. Meyer **83**, 51.

P.

Palladium. Atomgew. Internat. Atomgewkommiss. 1914. **84**, 275.
— Legg. m. Nickel; Schmelzdiagramm, Kleingef., Magnetismus. F. Heinrich **83**, 322.
— Überspannung v. Wasserstoff. A. Thiel, E. Breunnig **83**, 348.
Peptisierbarkeit der Zinnsäuren. Gründe derselben. Schutzelektrolyte. W. Mecklenburg **84**, 121.
Perjodat s. *Per*-Jodat.
Persäuren s. *Per*-Säuren.
Persulfat s. *Per*-Sulfat.
***Sub*-Phosphate.** Heteropolyverbb. m. Molybdänsäure. Natriumsalz. A. Rosenheim, W. Weinberg, J. Pinsker **84**, 223.
Phosphatoferrisäuren. Salze. R. F. Weinland, Fr. Ensgraber **84**, 340; s. Eisenphosphate (Fe^{III}).
Phosphite. Heteropolysalze m. Molybdänsäure u. Wolframsäure. A. Rosenheim, W. Weinberg, J. Pinsker **84**, 217.
***Hypo*-Phosphite.** Heteropolyverbb. m. Molybdänsäure. Ammoniumsalz. A. Rosenheim, W. Weinberg, J. Pinsker **84**, 222.
Phosphoniumjodid. Darst., Zerfall durch Hitze. A. Holt, J. E. Myers **82**, 278.
Phosphor. Atomgew. Internat. Atomgewkommiss. 1914 **84**, 274.
— Lösl. i. fl. Ammoniak u. Schwefel-*2*-oxyd. F. Friedrichs **84**, 373.
Phosphor-*3*-bromid. Molekulargew. kryosk. i. Aluminium-*3*-bromid. W. A. Isbekow **84**, 27.

Phosphor-*3*-chlorid. Überführung i. Phosphor-*5*-chlorid durch Einw. v. *2*-Schwefel-*2*-chlorid unter katalyt. Einw. v. Jod. M. Kohn, A. Ostersetzer **82**, 240.
Phosphor-*5*-chlorid. Bildg. a. Phosphor-*3*-chlorid u. *2*-Schwefel-*2*-chlorid unter Zusatz v. Jod. als Katalysator. M. Kohn, A. Ostersetzer **82**, 240.
Phosphoreszenz v. Berylliumsulfid i. Vakuum unter Einfl. v. Bogenlicht. W. Biltz **82**, 438.
Phosphorige Säure. Reaktionsgeschwindigkeit m. Quecksilber-*2*-chlorid. G. A. Linhart **82**, 1.
Phosphorsäure. Verbindungen m. *2*-Eisen-*3*-oxyd. Komplexe Eisen-Phosphorsäuren u. ihre Salze. R. F. Weinland, Fr. Ensgraber **84**, 340.
***Unter*-Phosphorsäure.** Bildg. b. Reduktion v. Quecksilber-*2*-chlorid durch phosphorige Säure. G. A. Linhart **82**, 1.
Pirssonit s. Calcium-Natriumcarbonat.
Plagioklas-Feldspate. Schmelzpunktslinien, Brechungsindizes, Schmelzwärmen. N. L. Bowen **82**, 283.
Platin. Thermokraft geg. Zink. M. Werner **83**, 275.
— Überspannung v. Wasserstoff. A. Thiel, E. Breunnig **83**, 347.
Platinammine (Pt^{II}) *2*-Ammin-*2*-Chlor-Platin(1.2). Bild., durch Einw. v. Ammoniak a. Platin-*2*-Kalium-*4*-chlorid. L. Ramberg **83**, 33.
— *2*-Ammin-*2*-Chlor-Platin (1:3). Bildg. durch Erhitzen von *4*-Ammin-Platin-*2*-chlorid-*1*-Hydrat. L. Ramberg **83**, 35.
— *2*-Ammin-*2*-Jod-Platin (1.3). Darst. durch Einw. v. Ammoniak a. Platin-*2*-jodid. L. Ramberg **83**, 37.
— *2*-Ammin-*2*-Nitrito-Platin (1.2u. 1.3). Darst. Löslichk. i. Wasser. L. Ramberg **83**, 38.
— Einw. v. Ammoniak a. Platin-*2*-Kalium-*4*-chlorid. Bildg. v. *2*-Ammin-*2*-Chlor-Platin (1.2). L. Ramberg **83**, 33.
Platinchlorid (Pt^{II}). Diäthyldithiotrioxymethylenglykoläther-*2*-Chloro-Platin. Darst. Analyse. Leitvermg. molek. i. Methylalkohol. L. Tschugaeff, A. Kobljanski **83**, 19.
— Verbb. m. Dithioäthern. Molek. Leitvermg. i. Methylalkohol. Konstitut. Abhängigk. d. Stabilität v. d. Konst. d. Dithioäther. L. Tschugaeff, A. Kobljanski **83**, 8.
Platinchlorid (Pt^{IV}). *4*-Dimethylsulfid-Platin-platin-*6*-chlorid ($P^{II.\,IV}$). Bildg. a. Platin-*2-Hydro-6*-chlorid u. Dimethylsulfid. L. Tschugaeff, J. Benewolensky **82**, 422.
— *2*-Diäthyläthylendisulfid-Platin-platin-*6*-chlorid ($Pt^{II.\,IV}$). Bildg. a. Platin-*2-Hydro-6*-chlorid u. Diäthyläthylendisulfid. L. Tschugaeff, J. Benewolensky **82**, 424.
Platin-*2-Hydro-6*-chlorid (Pt^{IV}). Verh. g. organ. Sulfide. L. Tschugaeff, J. Benewolensky **82**, 420.
Platin-*2*-jodid. Darst. Analyse. Verh. g. Ammoniak. L. Ramberg **83**, 36.
Platin-*2*-Kalium-*4*-chlorid (Pt^{II}). Verh. g. Ammoniak i. Lösg. L. Ramberg **83**, 33.
Platin-*2*-Natrium-*6*-chlorid. Leitverm. elektr. i. Alk. N. Dhar, D. N. Bhattacharyya **82**, 357.
Platinnitrit (Pt^{II}). Diäthyldithioglykoläther-*2*-Nitrito-Platin. Darst. Löslichk. Konstit. L. Tschugaeff, W. Chlopin **82**, 406.
— *2*-Diäthyldithioglykoläther-*1*-Platin-platin-*4*-nitrit. Darst. Löslichk. Konstit. L. Tschugaeff, W. Chlopin **82**, 403.
— *2*-Diäthyloxydithioglykoläther-Platin-platin-*4*-nitrit. Darst. Löslichk. L. Tschugaeff, W. Chlopin **82**, 414.
— Dibutyldithioglykoläther-*2*-Nitrito-Platin. Darst. L. Tschugaeff, W. Chlopin **82**, 412.
— *2*-Dibutyldithioglykoläther-Platin-platin-*4*-nitrit. Darst. L. Tschugaeff, W. Chlopin **82**, 412.
— Dimethyldithioglykoläther-*2*-Nitrito-Platin. Darst. Löslichk. L. Tschugaeff, W. Chlopin **82**, 409.
— *2*-Dimethyldithioglykoläther-*1*-Platin-platin-*4*-nitrit. Darst. Löslichk. L. Tschugaeff, W. Chlopin **82**, 408.

Platinnitrit (Pt^{II}). Dipropyldithioglykoläther-*2*-Nitrito-Platin. Darst. Löslichk. L. Tschugaeff, W. Chlopin **82**, 411.
— *2*-Dipropyldithioglykoläther-Platin-platin-*4*-nitrit. Darst. Löslichk. L. Tschugaeff, W. Chlopin **82**, 410.
— *2*-Methylsulfid-*2*-Nitrito-Platin. Darst. L. Tschugaeff, W. Chlopin **82**, 416.
— Schmelzpunkte d. Verbb. m. Dithioäthern. L. Tschugaeff, W. Chlopin **82**, 418.
— Verbb. m. organ. Dithioäthern. L. Tschugaeff, W. Chlopin **82**, 401.
Polymorphie v. Calcium-*meta*-silikat (Wollastonit). F. Tursky **82**, 315.
— v. Nickel, Thallium, Zink u. Zinn. M. Werner **83**, 275.
— s. auch Umwandlungspunkt.
Potential. Best. d. Abscheidungsspannung b. d. Elektroanalyse durch Messung d. Kathodenpotentials. P. B. Richardson **84**, 311.
— v. Mangan-Silberlegg. G. Arrivaut **83**, 193.
— s. auch thermoelektrische Kraft.
***Per*-Propionsäure.** Bildg. a. Propions. u. Wasserstoff-*per*-oxyd. Reaktionsgeschwindigk. Gleichgewkonst. J. D'Ans, W. Frey **84**, 159.
Pyrit. Best. v. Schwefel durch Rösten i. Sauerstoffstrom. M. Dittrich **83**, 31.
— Bildungswärme. W. G. Mixter **83**, 97.

Q.

Quecksilber. Einw. a. Eisen-*3*-Kalium-*6*-cyanid i. Lösg. G. Mc. Phail-Smith **82**, 67.
— Verh. gegen Allylsulfide, Reinigung. M. N. Banerjee **83**, 113.
Quecksilber-*2*-bromid. Lösl. i. Haloidsalzlösgg. W. Herz, W. Paul **82**, 431.
— Molekulargew. Kryoskop. i. Aluminium-*3*-bromid. W. A. Isbekow **84**, 27.
Quecksilber-*per*-chlorat (Hg^{I}). Lichtabsorption i. Lösg. H. Ley, W. Fischer **82**, 339.
Quecksilber-*2*-chlorid. Einfl. a. d. Sauerstoffentwicklg. a. Chlorkalklösg. N. M. Bell **82**, 145.
— Geschwindigkeit d. Reduktion durch phosphorige Säure. G. A. Linhart **82**, 1.
— Lösl. in fl. Ammoniak. F. Friedrichs **84**, 373.
— Lösl. i. Metallchloridlösgg. W. Herz, W. Paul **82**, 431.
Quecksilbercyanid (Hg^{II}). Lichtabsorption i. Lösgg. Konstitution. H. Ley, W. Fischer **82**, 338.
— Lösl. i. fl. Ammoniak u. Schwefel-*2*-oxyd. F. Friedrichs **84**, 373.
— Verbb. m. Eisen-*6*-cyaniden (Fe^{II}). D. Strömholm **84**, 208.
Quecksilber-*2*-jodid. Lösl. i. fl. Schwefel-*2*-oxyd. F. Friedrichs **84**, 373.
Quecksilber-*1*-nitrat. Lösl. i. fl. Ammoniak. F. Friedrichs **84**, 373.
Quecksilbersalze (Hg^{II}). Lichtabsorption d. Lösgg. Einfl. d. Konstitution. H. Ley, W. Fischer **82**, 334.

R.

Radioaktivität v. Erdgasen. Zusammenhang n. Heliumgehalt. E. Czakó **82**, 265.
— als Indikator b. Löslichkeitsbestimmungen. G. v. Hevesy, F. Paneth **82**, 223.
Radium. Adsorption aus Barium-Radiumgemischen an kolloidales Mangan-*2*-oxydhydrat. Anreicherung. Desadsorption d. Kolloidverb. durch Lösen oder Elektrolyse. E. Ebler, W. Bender **84**, 77.
— Atomgew. Internat. Atomgewkommiss. 1914 **84**, 275.

Radium. Reduktion d. Rohsulfate b. s. Darst. m. Calciumhydrid. E. Ebler, W. Bender **83**, 149.
Radium D. Anwdg. z. Löslichkeitsbestimmung v. Bleisalzen. G. v. Hevesy, F. Paneth **82**, 223.
Reaktionsgeschwindigkeit d. Bildg. v. organ. *Per*-Säuren a. Wasserstoff-*per*-oxyd u. Säuren. Einfl. v. Katalysatoren. J. D'Ans, W. Frey **84**, 145.
— d. Einw. v. Kohlen-*1*-oxyd a. Eisen. Bildg. v. Eisen-*5*-carbonyl. A. Stoffel **84**, 56.
— zw. Quecksilber-*2*-chlorid u. phosphoriger S. G. A. Linhart **82**, 1.
— d. Redukt. von Eisen-*3*-Kalium-*6*-cyanid (Fe^{III}) in alkalischer Lösgg. durch Autokatalyse. G. Grube **84**, 196.
— d. Sauerstoffentwickelung a. Chlorkalklösgg. m. Katalysatoren. N. M. Bell **82**, 145.
— d. therm. Dissoz. v. $MgCO_3$. R. Marc, A. Šimek **82**, 17.
Reaktionsordnung d. Reduktion v. Quecksilber-*2*-chlorid durch phosphorige Säure. G. A. Linhart **82**, 1.
Reduktion, autogene v. Sulfaten m. Calciumhydrid. E. Ebler, W. Bender **83**, 149.
Rhodiumammine (Rh^{III}). *2*-Ammin-*2*-Dimethylgyoxim-Rhodium-*1*-chlorid-*5*-Hydrat. Darst. Reakt. Leitvermög. L. Tschugaeff, W. Lebedinski **83**, 4.
— *5*-Ammin-*1*-Chlor-Rhodium-*2*-chlorid. Verh. g. Dimethylglyoxim. L. Tschugaeff, W. Lebedinski **83**, 4.
— *2*-Dimethylglyoxim-*2*-Chlor-Rhodium-*1*-Ammonium-*1*-Hydrat. Darst. Leitvermög. L. Tschugaeff, W. Lebedinski **83**, 7.
— *2*-Dimethylglyoxim-*2*-Chlor-Rhodium-*1*-Guanidinium. L. Tschugaeff, W. Lebeduiski **83**, 7.
— *2*-Dimethylglyoxim-*2*-Chlor-Rhodium-*1*-Wasserstoff. Darst. Reakt. L. Tschugaeff, W. Lebedinski **83**, 5.
Rhodium-*3*-Natrium-*6*-chlorid (Rh^{III}). Verh. g. Dimethylglyoxim. L. Tschugaeff, W. Lebedinski **83**, 6.
Rubidium-Kupfer i. Doppels. s. Kupfer-Rubidium.
Ruthenium. Atomgew. Internat. Atomgewkommiss. 1914 **84**, 275.

S.

Salpetersäure. Einfl. a. d. Sauerstoffentwickelung a. Chlorkalklösg. N. M. Bell **82**, 145.
— Katalysator b. d. Bildg. organ. *Per*-Säuren. J. D'Ans, W. Frey **84**, 145.
— Nachw. neben salpetriger Säure. F. Sommer **83**, 119.
— Reindarst. J. Jannek, J. Meyer **83**, 51.
Salpetrige Säure s. auch Nitrit.
Salzlegierungen v. Albit u. Anorthit. Erstarrungslinie, Smpp., Brechungsindizes. N. L. Bowen **82**, 283.
— v. Aluminium-*3*-Natrium-*6*-fluorid (Kryolith) m. Aluminiumoxyd u. Natriumfluorid. Smpp., Kleingef. R. Lorenz, A. Jabs, W. Eitel **83**, 39 u. 328.
— v. Calcium-*meta*-silikat u. Calciumfluorid. Smpp., Kleingefüge. F. Tursky **82**, 315.
Samarium-*3*-nitrat-*3*-Antipyrin. Darst. Smp. A. Kolb **83**, 145.
Sauerstoff. Einw. a. Selen. J. Jannek, J. Meyer **83**, 51.
— Geschw. d. Entwickelung a. Chlorkalklösgg. unter Einw. v. Katalysatoren. N. M. Bell **82**, 145.
***Per*-Säuren, organische.** Bildg. a. organ. Säuren u. Wasserstoff-*per*-oxyd. Gleichgewichtskonstante, Reaktionsgeschwindigkeit. Einf. v. Katalysatoren. J. D'Ans, W. Frey **84**, 145.
Scandium. Atomgew. Internat. Atomgewkommiss. 1914 **84**, 275.
Scandium-*3*-acetylacetonat. Molekulargewichtsbest. Ebullioskop. i. Kohlen-*2*-sulfid. W. Biltz **82**, 440.

Schmelzpunkt v. Albit, Anorthit u. ihren Gemischen. N. L. Bowen **82**, 283.
— v. Aluminium, Zinn u. ihren Legg. R. Lorenz, D. Plumbridge **83**, 243.
— v. Cadmium, Zink, Zinn u. ihren bin. u. tern. Legg. R. Lorenz, **83**, 228.
— v. Calcium-*meta*-silikat-Calciumfluoridgemischen. F. Tursky **82**, 315.
— d. Carbonate v. Kalium, Lithium u. Natrium. P. Niggli **84**, 229.
— v. Cer-Wismutverbb. R. Vogel **84**, 323.
— v. Eisencarbiden. H. Hanemann **84**, 1.
— d. Elemente Chrom, Eisen, Kobalt, Mangan, Nickel, Titan, Vanadium. G. K. Burgess, R. G. Waltenberg **82**, 361.
— v. Jod-Selenlegierungen. Kryohydrat. E. Beckmann, E. Grünthal **84**, 97.
— v. Kobalt u. s. Legg. m. Molybdän. U. Raydt, G. Tammann **83**, 246.
— v. Kobalt, Mangan u. ihren Legg. K. Hiege **83**, 253.
— d. Kryolith-Aluminiumoxyd- u. Kryolith-Natriumfluoridsalzlegg. R. Lorenz, A. Jabs, W. Eitel **83**, 39 u. 328.
— v. Mangan, Silber, ihren Verbb. u. Legg. G. Arrivaut **83**, 193.
— v. Nickel, Palladium u. ihren Legg. F. Heinrich **83**, 322.
— v. Oxyden i. elektr. Vakuumofen. O. Ruff, H. Seiferheld, J. Suda **82**, 373.
— d. Silikate v. Magnesium u. Calcium u. ihrer Gemische. V. Schumoff Deleano **84**, 401.
— v. Thallium, Wismut u. ihren Verbb. u. Legg. N. Kurnakow, S. Żemczużny, V. Tararin **83**, 200.
— d. Verbb. v. Dithoäthern m. Platinnitrit (Pt^{II}). L. Tschugaeff, W. Chlopin **82**, 418.
— d. Verbb. d. Nitrate seltener Erden m. Antipyrin. A. Kolb **83**, 143.
Schwefel. Best. i. Pyrit u. anderen Sulfiden durch Rösten i. Sauerstoffstrom. Apparat. M. Dittrich **83**, 27.
— Eutekt. Gemisch m. Jod. Elektr. Leitvermög. i. geschmolzenem Zustande. E. Beckmann, O. Faust **84**, 109.
— Lösl. i. fl. Ammoniak u. Schwefel-*2*-oxyd. F. Friedrichs **84**, 373.
Schwefel, kolloidaler. Anw. eines Zusatz b. d. Fällung v. Zinksulfid zur Filtration dess. K. Bornemann **82**, 216.
***2*-Schwefel-*2*-chlorid.** Einw. a. Phosphor-*3*-chlorid unter Zusatz v. Jod a. Katalysator. Bildg. v. Phosphor-*5*-chlorid. M. Kohn, A. Ostersetzer **82**, 240.
Schwefel-*2*-oxyd. Lösungsvermögen f. div. Stoffe; krit. Erscheinungen d. Lösungen. F. Friedrichs **84**, 373.
Schwefelsäure. Einfl. a. d. Sauerstoffentwicklg. a. Chlorkalklösg. N. M. Bell **82**, 145.
— Katalysator b. d. Bildg. organ. *Per*-Säuren. J. D'Ans, W. Frey **84**, 145.
— Lösl. i. fl. Ammoniak u. Schwefel-*2*-oxyd. F. Friedrichs **84**, 373.
— Verbb. m. *2*-Eisen-*3*-oxyd. Komplexsäuren u. ihre Salze. R. F. Weinland, Fr. Ensgraber **84**, 351.
Schwefelwasserstoff. Einw. a. Berylliumchlorid. Darst. v. Berylliumsulfid. K. Mieleitner, H. Steinmetz **82**, 92.
Selen. Atomgew. Neubest. durch Umwandlung in SeO_2; Dampfdruck, Löslichkeit i. W. Hydrazinhydrat, Alkalien. J. Jannek, J. Meyer **83**, 51.
— Kolorimetr. Best. m. Natriumhydrosulfit u. Kaliumjodid. J. Jannek, J. Meyer **83**, 51.
— Legierungen m. Jod. Schmelzpunktslinie. Kryohydrat. E. Beckmann, E. Grünthal **84**, 97.
— Verbb. m. Jod. Verss. über ihre Existenz. Volumenveränderungen b. Schmelzen. Spez. Volumen, elektr. Leitvermögen allein u. seiner Mischgg. m. Jod. E. Beckmann, O. Faust **84**, 103.
Selenige Säure. Dampfdruck. J. Jannek, J. Meyer **83**, 51.

Selen-*2*-oxyd. Reindarst. a. Selen z. Atomgewichtsbest. Dampfdruck, Hydratationswärme, Reduktion. **J. Jannek, J. Meyer 83,** 51.
Selensäure. Bildg. b. Oxydation v. Selen. **J. Jannek, J. Meyer 83,** 51.
Siedepunkt v. Oxyden i. elektr. Vakuumofen. **O. Ruff, H. Seiferheld, J. Suda 82,** 373.
— v. Vanadinsäureestern. **W. Prandtl, L. Hess 82,** 106.
Silber. Einw. a. Eisen-*3*-Kalium-*6*-cyanid. i. Lösg. **G. Mc. Phail Smith 82,** 65.
— Legg. m. Mangan; Erstarrungslin., Kleingef., **E.M.K. G. Arrivaut 83,** 193.
— Überspannung v. Wasserstoff. **A. Thiel, E. Breuning 83,** 347.
Silberazid. Lösl. i. fl. Ammoniak u. Schwefel-*2*-oxyd. **F. Friedrichs 84,** 373.
Silberbromid. Lösl. i. fl. Ammoniak. **F. Friedrichs 84,** 373.
Silberchlorid. Lösl. i. fl. Ammoniak. **F. Friedrichs 84,** 373.
Silberjodid. Lösl. i. fl. Ammoniak. **F. Friedrichs 84,** 373.
Silbernitrat. Einfl. a. d. Sauerstoffentwicklg. a. Chlorkalklösg. **N. M. Bell 82,** 145.
— Lösl. i. fl. Ammoniak. **F. Friedrichs 84,** 373.
Silbernitrit. Elektrolyse u. Überführungszahlen der Ionen. **N. Dhar, D. N. Bhattacharyya 82,** 141.
Silicium. Legg. m. Cer; Schmelzdiagramm, Kleingef. **R. Vogel 84,** 323.
— Oxydierbarkeit b. Glühen. **M. v. Schwarz 82,** 354.
Silicium-*2*-oxyd. Gleichgew. hom. m. Alkalicarbonaten i. Schmelzen. **P. Niggli 84,** 229.
Silicofluoride. Verh. g. Natrium-*para*-wolframat. **S. B. Kuzirian 84,** 319.
Silikate. Bildg. a. wässerigen Lösgg. (hydrothermal). Theorie, Bibliographie. **P. Niggli, G. W. Morey 83,** 369.
— Bildg. a. wässer. Lösg. (hydrothermal). Theorie, Verss. im. Syst. SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3—H_2O. **P. Niggli 84,** 31.
— v. Calcium u. Magnesium; Smpp. ihrer Gemische. **V. Schumoff Deleano 84,** 401.
— Verh. gegen Hydroxylionen. **P. Rohland 83,** 138.
Stickstoff. Atomgew. Intern. Atomgewkommiss. 1914 **84,** 273.
— Einw. a. Aluminium. **J. Wolff 83,** 159.
— Einw. a. Aluminium. Bildg. v. Aluminiumnitrid. Reindarst. Reaktionen. **Fr. Fichter, A. Spengel 82,** 193.
Stickstoffhexoxyd s. Stickstoff-*3*-oxyd.
Stickstoff-*3*-oxyd. Bildg. b. Einleiten von Stickstoff-*1*-oxyd in flüssigem Sauerstoff. **F. Raschig 84,** 115.
***2*-Stickstoff-*1*-oxyd.** Bildg. bei Zerfall v. Hydrazinnitrit. **F. Sommer 83,** 119.
***2*-Stickstoff-*4*-oxyd.** Anwdg. z. Oxydation v. Selen zu SeO_2, Reindarst. **J. Jannek, J. Meyer 83,** 51.
***Iso*-*2*-Stickstoff-*4*-oxyd.** Bildg. b. Einleiten von Stickstoffoxyd i. flüssig. Sauerstoff. **F. Raschig 84,** 115.
Stickstoffwasserstoffsäure. Bldg. a. Hydrazinnitrit. **F. Sommer 83,** 119.
Strontium bromid. Lösl. v. Quecksilberbromid i. s. Lösgg. **W. Herz, W. Paul 82,** 431.
Strontiumchlorid. Lösl. v. Quecksilberchlorid i. s. Lösgg. **W. Herz, W. Paul 82,** 431.
Strontiumjodid. Lösl. v. Quecksilberjodid i. s. Lösgg. **W. Herz, W. Paul 82,** 431.
Strontiumnitrat. Lösl. i. fl. Ammoniak. **F. Friedrichs 84,** 373.
***Per*-Sulfat.** Einw. a. Jodat. Best. neben Jodat u. *Per*-Jodat. **E. Müller, W. Jacob 82,** 308.
Sulfate v. Radium, Mesothorium usw. Reduktion m. Calciumhydrid. **E. Ebler, W. Bender 83,** 149.
Sulfatoferrisäuren. Darst. Salze. Konstit. **R. F. Weinland, Fr. Ensgraber 84,** 349; s. Eisensulfate (Fe^{III}).
Sulfide. Best. v. Schwefel i. Pyrit u. anderen Sulfiden durch Rösten i. Sauerstoffstrom. **M. Dittrich 83,** 27.
— v. Eisen, Zink, Cadmium; Bildungswärmen. **W. G. Mixter 83,** 97.
Sulfide, organische. Komplexverbb. m. Pt^{IV}. **L. Tschugaeff, J. Benewolensky 82,** 420.

Synthese, hydrothermale v. Silikaten; Theorie, Bibliographie. P. Niggli, G. W. Morey **83**, 369.
— v. Silikaten; Theorie, Verss. i. Syst. SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3—H_2O. P. Niggli **84**, 31.
Systeme, binäre. Kritische Erscheinungen derselben. F. Friedrichs **84**, 373.

T.

***2*-Tantal-*5*-oxyd.** Verh. i. Kohlerohrofen. O. Ruff, J. Suda **82**, 373.
Tellur. Atomgew. Intern. Atomgewkommiss. 1914 **84**, 274.
— Legg. m. Jod. Spez. Volumen. Elektr. Leitvermögen. E. Beckmann, O. Faust **84**, 107.
— Verh. gegen Chlor. Ph. E. Browning, H. D. Minnig **84**, 227.
Tellurige Säure. Nachweis. Ph. E. Browning, H. D. Minnig **84**, 227.
Tellurite. Nachweis. Ph. E. Browning, H. D. Minnig **84**, 227.
Tellursäure. Darst.-Methode. Ph. E. Browning, H. D. Minnig **84**, 227.
Temperaturkoeffizient d. Leitverm. elektr. v. Kupfer-Zinklegg. N. Puschin, W. Rjaschky **82**, 50.
Tensionskurven s. Dampfdrucklinien.
Tetraäthylammoniumhydroxyd. Einfl. a. d. Sauerstoffentwickelung a. Chlorkalklösg. N. M. Bell **82**, 145.
Thallium. Legg. m. Wismut; Erstarrungslinie, Leitverm. elektr., Härte, Fließdruck, Kleingef. N. Kurnakow, S. Żemczużny, V. Tararin **83**, 200.
— Polymorphie, Umwandlungskurve, Leitverm. elektr., Thermokraft geg. Cu. M. Werner **83**, 275.
Thallium-Wismut. Verbb. v. veränderlicher Zusammensetzung. N. Kurnakow, S. Żemczużny, V. Tararin **83**, 200.
Thermoelektrische Kraft v. Thallium g. Kupfer, Zinn g. Nickel, Zink g. Platin u. Eisen, Nickel g. Kupfer. M. Werner **83**, 275.
Thorium-*3*-*Hydroxy*-*1*-nitrat. A. Kolb **83**, 147.
Thoriumnitrat-Ammoniak. Produkte wechselnder Zusammensetz. A. Kolb **83**, 147.
***2*-Thoriumnitrat-*5*-Antipyrin.** Darst. Smp. A. Kolb **83**, 144.
Thoriumoxyd. Verh. i. Kohlerohrofen. O. Ruff, J. Suda **82**, 373.
Titan. Smp. G. K. Burgess, R. G. Waltenberg **82**, 361.
Titan-*2*-oxyd. Verh. i. elektr. Vakuumofen. O. Ruff, J. Suda **82**, 373.
***7*-Titan-*12*-oxyd.** Bildg. i. elektr. Vakuumofen. O. Ruff, J. Suda **82**, 373.
Tone. Verh. gegen Hydroxylionen. P. Rohland **83**, 138.
Trivanadinsäure s. *3*-Vanadinsäure.
Tropäolin O. Anwdg. z. direkten alkalimetr. Best. v. Borsäure. E. B. R. Prideaux **83**, 362.

U.

Überführungszahl v. Nitrition. N. Dhar, D. N. Bhattacharyya **82**, 141.
Überspannung v. Wasserstoff an Platin, Palladium, Gold, Silber, Kupfer, Nickel, Kohle, Eisen, Graphit, Indium. Methode d. Messung, Apparat. A. Thiel, E Breuning **83**, 329.
Umwandlungspunkt v. Eisen u. s. Legg. m. Zink. U. Raydt, G. Tammann **83**, 257.
— v. Kobalt u. s. Legg. m. Mangan. K. Hiege **83**, 253.
— v. Kobalt u. s. Molybdänlegg. U. Raydt, G. Tammann **83**, 246.
— v. Kryolith. R. Lorenz, A. Jabs, W. Eitel **83**, 39.
— v. Nickel u. s. Legg. m. Palladium. F. Heinrich **83**, 322.
— v. Nickel, Thallium, Zink u. Zinn. M. Werner **83**, 275.
Uran. Atomgew. Internat. Atomgewkommiss. 1914 **84**, 274.

V.

Vakuumofen, elektrischer, Anwdg. z. Schmelzen v. Oxyden. O. Ruff, H. Seiferheld, J. Suda **82**, 373.

Vanadinate. *4*-Anilinium-*6*-vanadinat-*2*-Hydrat. Darst. Kristallform. W. Prandtl, L. Hess **82**, 126.
Vanadinsäure. Lösgg. i. Alkoholen. Bildg. v. Estern. Leitvermg. elektrisch. W. Prandtl, L. Hess **82**, 106.
— Verb. $V_4C_{16}H_{40}O_{19}$. Darst. W. Prandtl, L. Hess **82**, 118.
Vanadinsäure, kolloidale. Darst W. Prandtl, L. Hess **82**, 116.
***Meta*-Vanadinsäure** s. *3* Vanadinsäure.
***3* Vanadinsäure-*3*-äthylester.** Darst. Eigensch. W. Prandtl, L. Hess **82**, 123.
***Ortho*-Vanadinsäure-*3*-äthylester.** Darst. Analyse, Eigensch. W. Prandtl, L. Hess **82**, 117.
***3* Vanadinsäure-*3*-amylester.** Darst. Eigensch. W. Prandtl, L. Hess **82**, 124.
***Ortho*-Vanadinsäure-*3*-amylester.** Darst. Eigensch. W. Prandtl, L. Hess **82**, 120.
***Ortho*-Vanadinsäure-*3*-buthylester.** Darst. Eigensch. W. Prandtl, L. Hess **82**, 119.
***Ortho*-Vanadinsäure-*1*-chlor-*2*-äthylester.** Darst. Eigensch. W. Prandtl, L. Hess **82**, 124.
***Ortho*-Vanadinsäure-*2*-chlor-*1*-äthylester.** Darst. Eigensch. W. Prandtl, L. Hess **82**, 125.
Vanadinsäureester. Darst. Eigensch. Dichte Sdpp. W. Prandtl, L. Hess **82**, 106.
***3* Vanadinsäure-*3*-propylester.** Darst. Eigensch W. Prandtl, L. Hess **82**, 124.
***Ortho*-Vanadinsäure-*3*-propylester.** W. Prandtl, L. Hess **82**, 119.
Vanadium. Smp., Analysen verschied. Sorten. G. K. Burgess, R. G. Waltenberg **82**, 361.
Vanadium-*1-oxy-3*-chlorid. Verhalten g. Natriumalkoholat. W. Prandtl, L. Hess **82**, 115.
Vanadium-*1-oxy-2*-chlorid-*2*-Athyläther-*2*-Hydrat (V^{IV}). Darst. W. Prandtl, L. Hess **82**, 128.
***2*-Vanadium-*5*-oxyd.** Verh. g. Methylalkohol, Glyzerin, Benzylalkohol. W. Prandtl, L. Hess, 126.
Verbindungen, chemische v. veränderlicher Zusammensetzung. N. Kurnakow, S. Zemczużny, V. Tararin **83**, 200.
Volumen, spezifischen v. Jod u. Selen, allein u. i. Gemischen. Volumenänderung b. Schmelzen. E. Beckmann, O. Faust **84**, 103.

W.

Wärmetheorem v. Nernst. Anw. a. d. Ber. d. Bildungswärme v. *6*-Ammin-Kobaltsalzen (Co^{III}). W. Biltz **83**, 182.
— Anw. a. d. Wärmetönung d. Nickelhalogenidammine (Ni^{II}). W. Biltz, B. Fetkenheuer **83**, 174.
Wärmetönung d. Bildung v. *6*-Ammin-Kobalt-*3*-chlorid (Co^{III}) ber. a. d. Dampfdrucklinie. W. Biltz **83**, 182.
— d. Bildung v Oxyden u. Sulfiden d. Eisens, Zinks und Cadmiums. W. G. Mixter **83**, 97.
— d. Dissoziation d. Nickelhalogenidammine (Ni^{II}). Ber. n. d. Wärmetheorem v. Nernst. W. Biltz, B. Fetkenheuer **83**, 163.
— d. Hydratation v. Selendioxyd. J. Jannek, J. Meyer **83**, 51.
— d. Schmelzens v. Albit u. Anorthit. N. L. Bowen **82**, 283.
— d. Umwandlung v. Thallium, Zinn, Zink, Nickel. M. Werner **83**, 275.
Wasser. Einfl. a. d. Silikatbldg., Theorie, Bibliographie. P. Niggli, G. W. Morey **83**, 369.
— Gleichgew. het. i. Syst. SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3—H_2O. P. Niggli **84**, 31.
Lösl. i. fl. Ammoniak u. Schwefel-*2*-oxyd. F. Friedrichs **84**, 373.
Wasserdampf. Einfl. a. d. therm. Diss v. $MgCO_3$. R. Marc, A. Šimek **82**, 17.
Wasserstoff. Überspannung a. reinen Metallen. Apparat. Methode. A. Thiel, — E. Breuning **83**, 329.
Wasserstoffion. Einfl. a. d. Reakt. zw. $HgCl_2$ u. H_3PO_3. G. A. Linhart **82**, 1.
Wasserstoff-*per*-oxyd. Einw. a. organ. Säuren. Bildg. v. *Per*-Säuren. Gleichgewichtskonstante. Einfl. v. Schwefelsäure. J. D'Ans, W. Frey **84**, 145.

Widerstand, elektr. s. Leitvermögen, elektr.
Wismut. Best. elektroanalytisch. Trenng. v. Arsen, Antimon, Cadmium, Blei. Komplexbild m. Weinsäure. P. B. Richardson **84**, 286.
— Legg. m. Cer; Schmelzdiagramm, Kleingef. R. Vogel **84**, 323.
— Legg. m. Thallium; Erstarrungslinie, Leitverm., Härte, Fließdruck, Kleingef. N. Kurnakow, S. Żemczużny, V. Tararin **83**, 200.
— Opt. Orientierung in Metallschmelzen. K. Endell, H. Hanemann **83**, 267.
Wismut-*3*-bromid. Molekulargew. kryosk. i. Aluminium-*3*-bromid. W. A. Isbekow **84**, 27.
Wolframate. Einw. a. d. Salze d. Halogenwasserstoff- u. Halogensauerstoffsäuren. S. B. Kuzirian **84**, 319.
Wolframsäure. Heteropolyverbb. m. Natriumphosphit. A. Rosenheim, W. Weinberg, J. Pinsker **84**, 220.
Wolframsäurephosphite. Natriumsalz: $Na_3[P(W_2O_7)_3].16\,H_2O$. A. Rosenheim, W. Weinberg, J. Pinsker **84**, 220.
Wollastonit. Smp., Uwp. u. Bildung in Gegenwart v. Fluoriden. F. Tursky **82**, 315.
— s. Calcium-*meta*-silicat.

X. Y.

Yttrium. Atomgew. Internat. Atomgewkommiss. 1914 **84**, 275.
Yttriumnitrat-Antipyrin. Smp. A. Kolb **83**, 146.
Yttriumoxyd. Verh. i. elektr. Vakuumofen. O. Ruff, J. Suda **82**, 373.

Z.

Zementit s. Cementit.
Zink. Best. als Sulfid a. monochloressigsaurer Lösg. Filtration d. kolloidalen Niederschlages. Abröstung d. Sulfides. Trenng. v. Eisen u. Nickel. K. Bornemann **82**, 216.
— Einw. a. Eisen-*3*-Kalium-*6*-cyanid. i. Lösg. F. Mc.Phail Smith **82**, 65.
— Legg. m. Eisen; Kleingef., Magnetismus, Schmelzdiagramm. U. Raydt, G. Tammann **83**, 257.
— Leg. m. Kupfer, Leitverm. elektr. N. Puschin, W. Rjaschky **82**, 50.
— Legg. m. Zinn u. Cadmium. Erstarrungslinien u. -flächen, Kleingefüge. R. Lorenz, D. Plumbridge **83**, 228.
— opt. Orientierung in Schmelzen. K. Endell, H. Hanemann **83**, 267.
— Polymorphie, Umwandlungskurve, Leitverm. elektr., Thermokraft g. Platin u. Eisen, Elastizitätsgrenze. M. Werner **83**, 275.
Zinkblende. Best. v. Schwefel durch Rösten i. Sauerstoffstrom. M. Dittrich **83**, 31.
Zink-*2*-bromid. Molekulargew. Kryoskop. i. Aluminium-*3*-bromid. W. A. Isbekow **84**, 27.
***3*-Zink-*1*-Eisen.** Gleichgew. m. Schmelzen. U. Raydt, G. Tammann **83**, 257.
***7*-Zink-*1*-Eisen.** Gleichgew. m. Schmelzen. U. Raydt, G. Tammann **83**, 257.
***1*-Zink-*1*-Kupfer.** Leitverm. elektr. N. Puschin, W. Rjaschky **82**, 50.
***2*-Zink-*1*-Kupfer.** Leitverm. elektr. N. Puschin, W. Rjaschky **82**, 50.
***6*-Zink-*1*-Kupfer.** Leitverm. elektr. N. Puschin, W. Rjaschky **82**, 50.
Zinksulfat. Einfl. a. d. Sauerstoffentwicklg. a. Chlorkalklösg. N. M. Bell **82**, 145.
Zinksulfid. Bildungswärme. W. G. Mixter **83**, 97.
— Fällung a. saurer Lösung. Filtrat. d. kolloidalen Niederschlages durch Zusatz kolloidalen Schwefels. Abröst. d. Sulfides. K. Bornemann **82**, 216.
Zinn. Legg. m. Aluminium, Schmelzdiagramm, Kleingef. R. Lorenz, D. Plumbridge **83**, 243.
— Legg. m. Zink u. Cadmium. Erstarrungslin., Kleingef. R. Lorenz, D. Plumbridge **83**, 228.

Zinn. Opt. Orientierung in Metallschmelzen. K. Endell, H. Hanemann **83**, 267.
— Polymorphie, Umwandlungskurve, Leitverm. elektr., Thermokraft g. Ni. M. Werner **83**, 275.
Zinn-*2*-chlorid. Einfl. a. d. Sauerstoffentwicklg. a. Chlorkalklösg. N. M. Bell **82**, 145.
— Lösl. i. fl. Ammoniak. F. Friedrichs **84**, 373.
Zinn-*2*-Kalium-*6*-fluorid-*1*-Hydrat (Sn^{IV}). Darst., Lösl. S. H. C. Briggs **82**, 441.
Zinn-*2*-Kalium-*1-hydroxy-5*-fluorid-*1*-Hydrat (Sn^{IV}). Darst., Lösl. S. H. C. Briggs **82**, 441.
Zinn-*2*-oxyd. Verh. i. elektr. Vakuumofen. O. Ruff, J. Suda **82**, 373.
Zinnsäuren. Isomerie. Peptisierbarkeit d. Kolloides. Abhängigkeit ders. v. Gehalt a. Chlorwasserstoffsäure. Schutzelektrolyte. Darst. leicht peptisierbarer Zinnsäure. W. Mecklenburg **84**, 121.
Zirkonium-*4*-nitrat-*6*-Antipyrin. Darst. Smp. A. Kolb **83**, 143.
Zirkonium-*1-Oxy-2*-nitrat-*2*-Ammoniak-*2*-Hydrat. A. Kolb **83**, 148.
Zirkonium-*2*-oxyd. Verh. i. elektr. Vakuumofen. O. Ruff, H. Seiferheld **82**, 373.
Zirkonium-*2-sub*-phosphat-*1*-Hydrat. O. Hauser, H. Herzfeld **84**, 92.
Zirkonium-*4-hypo*-phosphit. Darst. Lichtempfindlichkeit. O. Hauser, H. Herzfeld **84**, 93.
Zustandsdiagramm d. Albit-Anorthitgemische (Plagioklasfeldspate) N. L. Bowen **82**, 283.
— d. Aluminium-Zinnlegg. R. Lorenz, D. Plumbridge **83**, 243.
— binärer Systeme; Theorie d. Lage d. Grenzlinien. F. Friedrichs **84**, 373.
— d. Cadmium-Zink-Zinnlegg. R. Lorenz, D. Plumbridge **83**, 228.
— d. Cer-Silicium- u. Cer-Wismutlegg. Erstarrungslinien. R. Vogel **84**, 323.
— v. Eisen-Kohlelegg. H. Hanemann **84**, 1.
— v. Eisen-Zinklegg. U. Raydt, G. Tammann **83**, 257.
— d. Kobalt-Manganlegg. Erstarrungslinie. K. Hiege **83**, 253.
— d. Kobalt-Molybdänlegg. Erstarrungslinie. U. Raydt, G. Tammann **83**, 246.
— v. Kryolith-Aluminium- u. Kryolith-Natriumfluoridsalzlegierungen. R. Lorenz, A. Jabs, W. Eitel **83**, 39 u. 328.
— d. Kupfer-Zinklegg. N. Puschin, W. Rjaschky **82**, 50.
— d. Mangan-Silberlegg. G. Arrivaut **83**, 193.
— d. Nickel-Palladiumlegg. F. Heinrich **83**, 322.
— d. Reakt. $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons 2\,NaOH + CaCO_3$. P. P. Fedotieff **82**, 341.
— d. Silikat-Carbonatschmelzen v. Kalium, Lithium und Natrium. P. Niggli **84**, 229.
— d. Silikate v. Magnesium u. Calcium in ihren Gemischen. V. Schumoff Deleano **84**, 401.
— v. Silikat-Wasserlösgg. Theorie, Bibliographie. P. Niggli, G. W. Morey **83**, 369.
— d. Syst. SiO_2—Al_2O_2—Fe_2O_3—H_2O. P. Niggli **84**, 31.
— d. Wismut-Thalliumlegg. N. Kurnakow, S. Żemczużny, V. Tararin **83**, 200.



Fig. 1.
80 Bronzit, 20 Anorthit.



Fig. 2.
50 Bronzit, 50 Anorthit.



Fig. 3.
40 Bronzit, 60 Anorthit.



Fig. 4.
20 Bronzit, 80 Anorthit.



Fig. 5.
α-Wollastonit (Nikol gekreuzt).

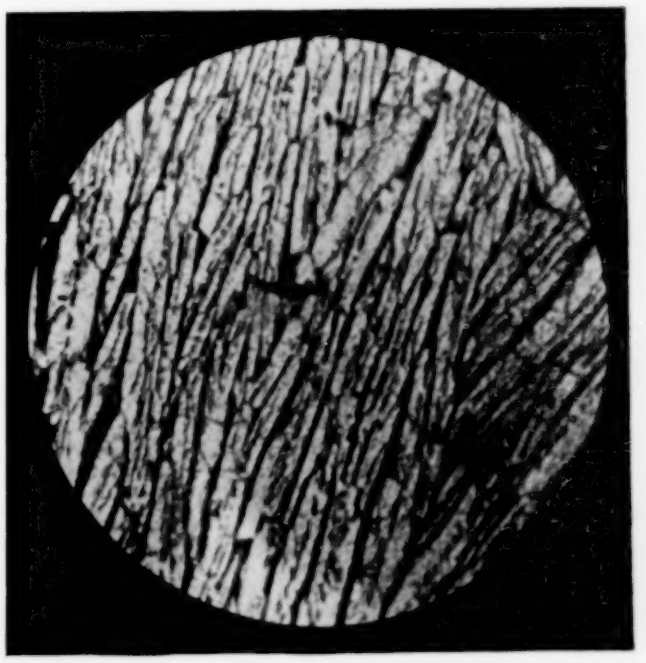


Fig. 6.
α-Wollastonit (Nikol parallel).

V. Schoumoff Deleano.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.

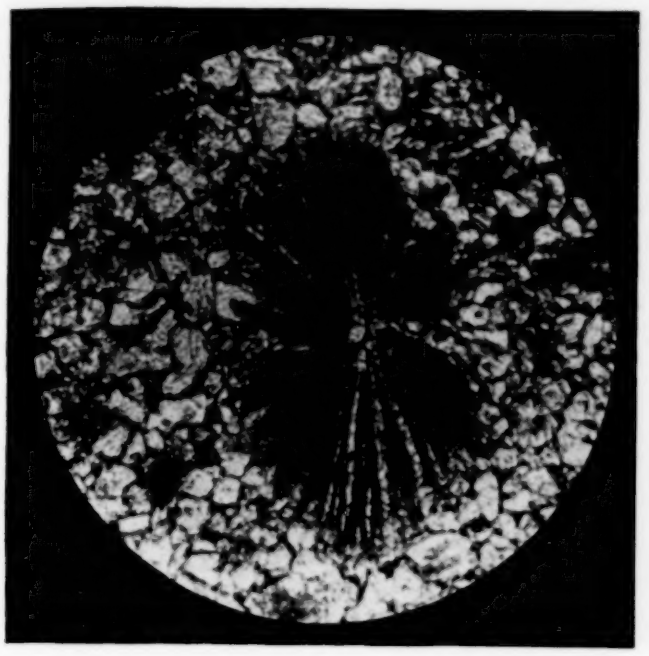


Fig. 7.
Mg_2SiO_4.



Fig. 8.
Korrod. Olivin in 50 Mg_2SiO_4, 50 $CaSiO_3$.

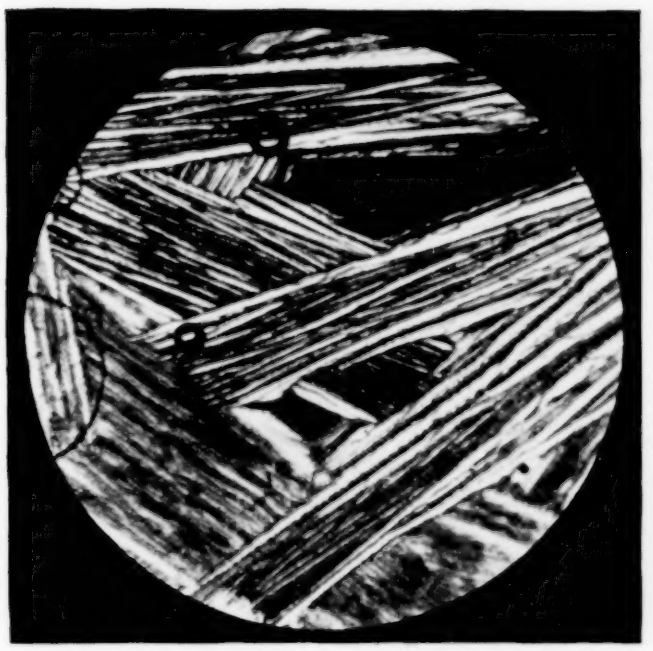


Fig. 9.
20 Olivin, 80 α-Wollastonit (Nikol parallel).



Fig. 10.
50 Olivin, 50 α-Wollastonit (Nikol gekreuzt).

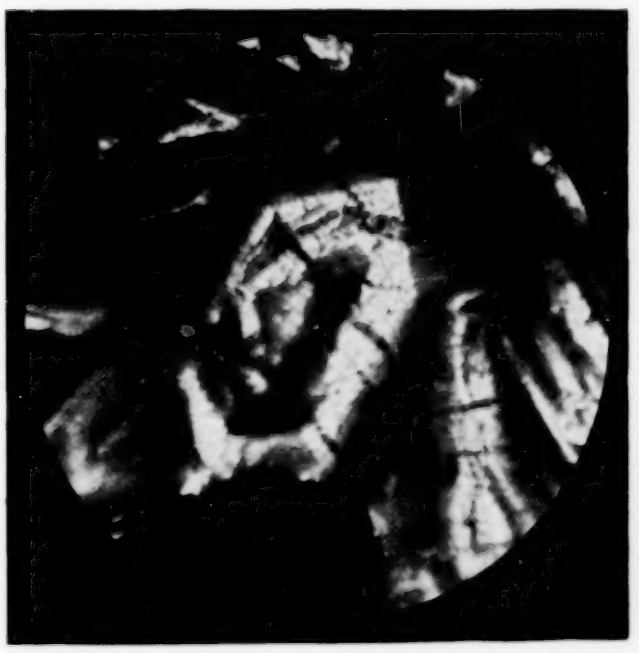


Fig. 11.
80 Mg_2SiO_4, 20 $MgSiO_3$.

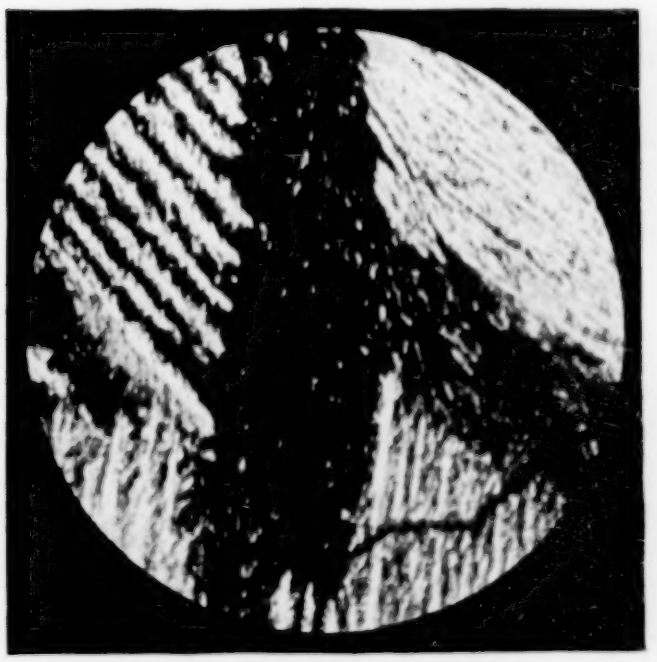


Fig. 12.
55 Ca_2SiO_4, 45 Mg_2SiO_4 (Nikol gekreuzt).

V. Schoumoff Deleano.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.

Band 84. ***(Schlussheft von Band 84.)*** *Heft 4.*

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

GENERAL LIBRARY
FEB 27 1914
UNIV. OF MICH.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

605

Unter Mitwirkung von

W. Biltz-Clausthal, B. Brauner-Prag, H. Le Chatelier-Paris, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, W. Crookes-London, C. Engler-Karlsruhe, Franz Fischer-Berlin, F. A. Gooch-New Haven, Conn., Ph. A. Guye-Genf, F. Haber-Charlottenburg, W. Hempel-Dresden, E. Heyn-Charlottenburg, K. A. Hofmann-Charlottenburg, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Genf, N. S. Kurnakow-St. Petersburg, F. W. Küster-Charlottenburg, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, W. Muthmann-München, F. Mylius-Charlottenburg, W. Nernst-Berlin, Th. W. Richards-Cambridge, Mass., H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, O. Ruff-Danzig, K. Seubert-Hannover, T. E. Thorpe-London, R. F. Weinland-Tübingen, L. Wöhler-Darmstadt, R. Zsigmondy-Göttingen und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann in Göttingen und **Richard Lorenz** in Frankfurt a. M.

Mit 2 Tafeln.



Leipzig und Hamburg.
Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 3. Februar 1914. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band M. 12.—.

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigefügt.)

Seite

Vera Schumoff Deleano, Über Schmelzversuche an Kalk- und Magnesiasilikaten. Mit 8 Figuren im Text u. 2 Tafeln. (25. Oktober 1913.) 401

Autorenregister für die Bände 82—84 431

Sachregister für die Bände 82—84 436

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 84.

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 27. Januar 1914):

L. Tschugaeff und W. Chlopin, Über die Platinverbindungen der organischen Sulfide, welche den Salzen der ersten Base von Reiset analog sind. (6. Januar 1914.)

Werner Mecklenburg und Felix Rosenkränzer, Über eine Methode zur Bestimmung kleiner Schwefelwasserstoffmengen. (6. Januar 1914.)

Rich. Lorenz, Nachtrag zu „Über die binären Systeme Zink-Zinn, Zink-Cadmium, Zinn-Cadmium und das ternäre System Zink-Zinn-Cadmium. (6. Januar 1914.)

M. Rozza, Über die posthumen Umwandlungen in den Staßfurter Salzablagerungen. (12. Januar 1914.)

George W. Morey, Neue kristalline Silikate von Kalium und Natrium, ihre Herstellung und allgemeinen Eigenschaften. (17. Januar 1914.)

Haridas Saha und Kumud Nath Choudhury, Konstitution „schmelzbaren" weißen Präzipitats. (17. Januar 1914.)

Haridas Saha und Kumud Nath Choudhury, Die Einwirkung von Aluminium auf Quecksilber-Carbonat und Quecksilber-Sulfat. (17. Januar 1914.)

L. Tschugaeff und W. Chlopin, Über ein neues Verfahren zur Löslichkeitsbestimmung bei höheren Temperaturen. (23. Januar 1914.)

P. P. Fedotieff, Die Elektrolyse von Bariumchloridlösungen mit Quecksilberkathoden nach Versuchen von J. Weizer. (24. Januar 1914.)

G. Oesterheld, Die elektrochemische Oxydation des Ammoniaks. (27. Jan. 1914.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Manuskriptsendungen. Originalarbeiten sind unter der Adresse

Professor Dr. Richard Lorenz,
Frankfurt a. M., Physikalischer Verein,

einzusenden. Die Arbeiten sind in möglichst gedrängter Kürze abzufassen. Die Manuskriptblätter sind nur auf einer Seite zu beschreiben.

Abbildungen und Figuren. Alle Abbildungen und Figuren sind in natürlicher Größe auf gesonderten Blättern den Manuskriptsendungen beizufügen. Bei der Anfertigung der Zeichnungen ist Rücksicht auf das Format der Zeitschrift zu nehmen. Bei Figuren mit Koordinaten ist der Maßstab und die Bezeichnung der Koordinaten nicht zu vergessen.

Klischees. Wenn von seiten der Herren Autoren der Zeitschrift f. anorg. Chemie für den Druck ihrer Arbeiten Klischees zur Verfügung gestellt werden, so sind dieselben direkt an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1,

zu senden.

Übersetzungen. Die Übersetzung von Arbeiten, welche in englischer, französischer, italienischer und russischer Sprache einlaufen, wird von der Redaktion besorgt.

Korrekturen. Die Herren Autoren erhalten von ihren Arbeiten Korrekturabzüge. Es wird ersucht, diese nach Durchsicht umgehend an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1,

zurückzusenden. Die Korrektur von Abhandlungen, welche von außereuropäischen Ländern einlaufen, wird, sofern nicht ein gegenteiliger Wunsch ausdrücklich auf dem Manuskript vermerkt ist, in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen der Arbeiten nicht zu verzögern.

Drucklegung. Die Drucklegung der Arbeiten erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufes und ebenso erscheinen die Arbeiten in den Heften in dieser Reihenfolge, sofern nicht ein größerer Umfang, die Herstellung der Abbildungen oder Übersetzungen, sowie endlich die nicht umgehend erfolgte Rücksendung der Korrekturen Ausnahmen bedingen.

Sonderabzüge. Jedem Autor werden 50 Sonderabzüge umsonst geliefert. Mehr gewünschte Sonderabzüge werden mit 10 Pfg. für den 16 seitigen Druckbogen berechnet (angefangene Bogen werden voll berechnet).

Les Classique de Science

Publiés sous la direction de M. M. **H. Abraham, H. Goutier, H. le Chatelier, J. Lemoine**

1. **L'Air, l'acide carbonique et l'eau**
   Mémoires de Dumas-Stas-Boussingault
2. **Mesure de la vitesse de la lumière**
   Léon Foucoult
3. **Eau oxygénée et ozone**
   Mémoires de Thenard, Schoenbein, de Marignac, Soret, Troost, Hautefeuille, Chappuis
4. **Molécules, Atomes et Notations chimiques**
   Mémoires de Gay-Lussac, Avogadro, Ampère, Dumas, Gaudin, Gerhardt

:: **Librairie Armand Colin, Paris, Boulevard Saint-Michel** ::

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.

Repetitorium der Chemie.

Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medizin wichtigen Verbindungen, sowie des „Arzneibuches für das Deutsche Reich" und anderer Pharmakopöen, namentlich zum Gebrauch für Mediziner und Pharmazeuten.

Bearbeitet von **Dr. Carl Arnold**, Professor der Chemie in Hannover.

Vierzehnte, verbesserte und ergänzte Auflage. XII u. 574 S. 1913. **Geb. M. 7.50.**

Durch sein über **8500 Nachweise** enthaltendes Register auch ein vorzügliches, kaum versagendes **Nachschlagebuch.**

Pharmazeutische Zeitung: Wenn ein Buch innerhalb von knapp 25 Jahren 13 Auflagen erlebt hat, wenn es zahlreichen Generationen von Pharmazeuten, Chemikern, Medizinern usw. ein Führer bei ihren Anfangsstudien auf dem Gebiete der Chemie gewesen ist, dann braucht man einer neuen Auflage desselben kaum noch ein Wort der Empfehlung mit auf den Weg zu geben. Es sei hier nur noch auf den ausgezeichneten allgemeinen Teil hingewiesen, sowie auf das sehr sorgfältig bearbeitete Inhaltsverzeichnis, welches ermöglicht, das Buch gelegentlich auch als Nachschlagewerk zur schnellen Orientierung zu verwerten.

Deutsche tierärztliche Wochenschrift: Weit über den kleinen Kreis der Tierärzte hinaus erfreut es sich der größten Wertschätzung. Für unsere Studierenden ist es eine gute Vorbereitung zur naturwissenschaftlichen Prüfung; der Praktiker kann sich in dem Werke über alle chemischen Fragen unterrichten.

Die 14. Auflage ist wiederum zeitgemäß ergänzt und umgearbeitet; Tier- und Pflanzenchemie sowie neuere technische Darstellungsmethoden sind besonders berücksichtigt. Dem umfassenden Wort- und Sachregister, durch das es als Handbuch so wertvoll wird, ist die bewährte Sorgfalt zuteil geworden.

Zeitschrift für angewandte Chemie: Die neueste Auflage des Arnoldschen Repetitoriums zeichnet sich, obgleich völlig umgearbeitet, gleich ihren Vorläuferinnen durch leicht faßliche Darstellung, Klarheit des Ausdrucks und Zuverlässigkeit der einzelnen Angaben aus. Besonders zu erwähnen ist die Einreihung einer Anzahl neuer technischer Darstellungsmethoden, sowie die ausführliche Behandlung der Tier- und Pflanzenchemie. Einen besonderen Vorzug verleiht dagegen dem an sich sehr ausführlichen Repetitorium das ebenso umfangreiche wie sorgfältig bearbeitete Register, welches das Buch geeignet macht, gelegentlich die Stelle eines Nachschlagewerkes zu vertreten.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.